

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004年3月4日 (04.03.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/018540 A1(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C08G 63/02, 63/78, C08L 67/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/010451

(22) 国際出願日: 2003年8月19日 (19.08.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2002-240514 2002年8月21日 (21.08.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 大日本インキ化学工業株式会社 (DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒174-8520 東京都板橋区坂下3丁目35番58号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 三原 崇 (MIHARA, Takashi) [JP/JP]; 〒595-0023 大阪府泉

大津市豊中町1-3-2 Osaka (JP). 今村 彰志 (IMAMURA, Shoji) [JP/JP]; 〒285-0817 千葉県佐倉市大崎台2-15-13 Chiba (JP). 上倉 正雄 (KAMIKURA, Masao) [JP/JP]; 〒285-0043 千葉県佐倉市大蛇町677-43 Chiba (JP).

(74) 代理人: 志賀 正武, 外 (SHIGA, Masatake et al.); 〒104-8453 東京都中央区八重洲2丁目3番1号 志賀国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

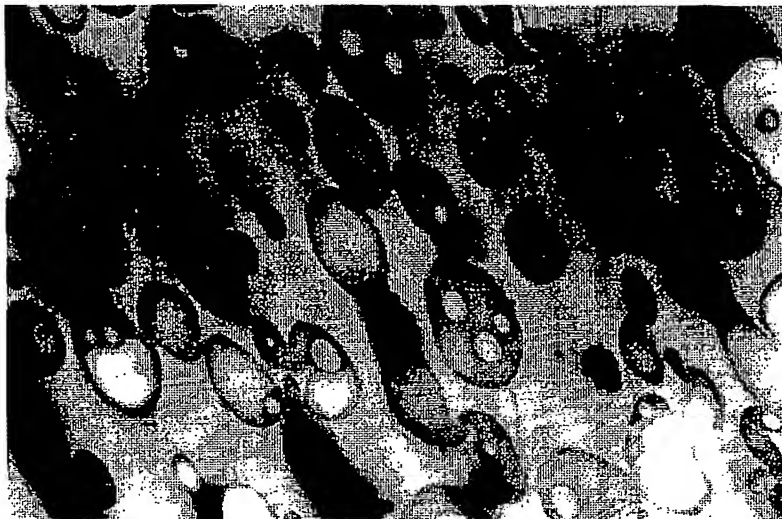
添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: MOLDING RESIN AND PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: 成形用樹脂及びその製造方法



2.5 μm

(57) Abstract: A molding resin consisting of a block copolymer composed of a polyhydroxycarboxylic acid segment (I) and a polyester segment (II) derived from a dicarboxylic acid and a diol, which has a weight ratio of segment (I)/segment (II) of 95/5 to 10/90 and takes a phase-separated microstructure constituted of a matrix of one of segments (I) and (II) and domains of the other dispersed therein and having a mean domain diameter of 0.08 to 5.0 μm, with the weight-average molecular weight ranging from 10,000 to 400,000.

[続葉有]

BEST AVAILABLE COPY

WO 2004/018540 A1



(57) 要約: ポリヒドロキシカルボン酸構造単位(I)とジカルボン酸とジオールから誘導されるポリエステル構造単位(II)とを有するブロック共重合体からなる成形用樹脂であって;ポリヒドロキシカルボン酸構造単位(I)とポリエステル構造単位(II)との重量組成(I)/(II)が95/5~10/90の範囲であり;ポリヒドロキシカルボン酸構造単位(I)とポリエステル構造単位(II)とのいずれか一方の構造単位が形成するマトリックス中に他方の構造単位がドメインを形成するミクロ相分離構造を有し;該ドメインの平均ドメイン径が0.08~5.0 $\mu$ mの範囲であり;重量平均分子量10,000~400,000の範囲を有する成形用樹脂。

## 明細書

## 成形用樹脂及びその製造方法

## 技術分野

本発明は、柔軟性、透明性、耐衝撃性、生分解性などに優れ、特に成形用樹脂として有用な成形用樹脂、その製造方法、及び当該成形用樹脂からなる成形用樹脂とポリ乳酸とを含有するポリエステル組成物に関する。

## 背景技術

ポリ乳酸をはじめとするポリヒドロキシカルボン酸は、耐熱性、熔融成形性、靱性、剛性などに優れている。中でもポリ乳酸は、トウモロコシなどの天然原料から合成され、優れた透明性、生分解性を有することから環境調和型樹脂、とりわけ成形用樹脂として注目されているが、耐衝撃性や柔軟性が乏しく脆いため工業的用途が限定されているのが実情である。

これらの欠点を改善する方法としては、ポリ乳酸と他の樹脂等とのブレンド、ポリ乳酸と他の樹脂等との共重合体とする手法、あるいはポリ乳酸に対して可塑剤を添加する手法などが試みられてきた。

ポリ乳酸と他の樹脂等とのブレンドの例として、ポリ乳酸とジオール及びジカルボン酸とから得られる脂肪族ポリエステル、ポリカプロラクトンとを熔融ブレンドする方法が挙げられる（例えば、非特許文献1参照。）。しかしながら、該手法では、十分な耐衝撃性又は柔軟性といった特性を発現させるためには、他の樹脂等の添加量を多くしなければならず、その結果、ポリ乳酸固有の透明性や耐熱性を損ねたり、ポリ乳酸との相溶性が悪いため、ブリードアウト等の問題があった。

また、ポリ乳酸と他の樹脂等との共重合体とする手法としては、乳酸の環状2量体であるラクチドとジオール及びジカルボン酸から得られる脂肪族ポリエステルとを触媒の存在下で開環共重合させる製造方法が知られているが（例えば、特

許文献 1 参照。)、得られる共重合体は、脂肪族ポリエステル成分のブリードアウトといった問題があり不十分なものであった。

本発明者らは、上記のポリ乳酸と他の樹脂等との共重合体とする手法に関して、さらなる検討を行なったところ、炭素数 20～45 のジオールと、炭素数 20～45 のジカルボン酸及び／又は 1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸とを反応させて得られる脂肪族ポリエステルと、ラクチドとを開環重合触媒の存在下に共重合反応させた乳酸系共重合体が、優れた透明性と、耐ブリードアウト性を有し、包装材料や成形材料に有用であることを見出した（例えば、特許文献 2 参照。）。さらに、上記の共重合体をポリ乳酸に添加することによって、ポリ乳酸の耐衝撃性を改良した耐衝撃付与剤を見出したが（例えば、特許文献 3 参照。）、いずれも、用途によってはまだ、十分な耐衝撃性、柔軟性を得ることができなかった。

一方で、ラクチドの如き環状 2 量体を用いずに、ポリヒドロキシカルボン酸と脂肪族ポリエステルとを直接的、又は間接的に共重合させる製造方法が開示されている（特許文献 4）。当該製造方法は、ポリヒドロキシカルボン酸と、ポリエステルと、高分子量化剤と、所望に応じてキレート剤及び／又は酸性リン酸エステル類とを同時に添加し、減圧下で残留揮発分を除去しながら熔融混練することにより、短時間で高分子量化されたポリヒドロキシカルボン酸共重合組成物を製造するものである。

より具体的な製造方法としては、ポリ乳酸等のポリヒドロキシカルボン酸と、ジカルボン酸及びジオールを反応させて得られるポリエステルと、高分子量化剤とを同時に混練し高分子量化を図る方法や、予め、高分子量化剤と、ジカルボン酸及びジオールを反応させて得られるポリエステルとを混練、高分子量化後、ポリヒドロキシカルボン酸をエステル交換触媒の非存在或いは存在下で混練する方法である。

前者の場合、高分子量化剤の種類と、キレート剤及び／又は酸性リン酸エステル類の添加時期にもよるが、ポリヒドロキシカルボン酸、ポリエステル、高分子量化剤と同時にキレート剤及び／又は酸性リン酸エステル類を添加してしまうと、例えば、高分子量化剤として有機金属類、具体的にはスズやチタン系有機金属

類を用いた場合、有機金属類と、キレート剤及び／又は酸性リン酸エステル類とがキレート化してしまい、該有機金属類が失活し、高分子量化剤の添加効果が損なわれてしまう。

また、ポリヒドロキシカルボン酸、ポリエステル及び高分子量化剤を混練後にキレート剤及び／又は酸性リン酸エステル類を添加すると、ポリヒドロキシカルボン酸とジカルボン酸及びジオールからなるポリエステルとの熔融時に、該ポリエステルを製造した際に残留しているエステル化触媒の作用により、ポリヒドロキシカルボン酸が解重合してしまったり、得られたポリヒドロキシカルボン酸共重合組成物が着色したり、分子量が安定しないなどの弊害が生じる。例えば、高分子量化剤として有機金属類とりわけ、スズ系の有機金属類を用いた場合、ポリヒドロキシカルボン酸の解重合が更に促進されるなど問題があった。

一方、後者の製造方法の場合も同様に、ジカルボン酸及びジオールを反応させて得られるポリエステルを製造した際に残留しているエステル化触媒の作用により、ポリヒドロキシカルボン酸の解重合や、ゲル化を招くなどの問題があった。

また、短時間ではポリヒドロキシカルボン酸共重合組成物を得られなかったり、反応の終点が明確でないため得られる製品の品質が安定しなかったり、未反応物が残留して、例えばシート・フィルム化の際にブリードアウトするなどの問題があり、該製造方法によるポリヒドロキシカルボン酸系共重合体組成物は、未だ改善の余地を有するものである。

以上述べたように、従来の手法においては、優れた透明性を保持しつつポリヒドロキシカルボン酸に対して実用上十分な耐衝撃性、柔軟性を付与するには至っていない。

(非特許文献1)

A. J. Domb, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 31, 1973(1993)

(特許文献1)

US 5 4 0 3 8 9 7 号報

(特許文献2)

特開 2 0 0 0 - 3 4 4 8 7 7 号報

(特許文献 3)

特開 2001-335623 号報

(特許文献 4)

US 5686540 号報

### 発明の開示

本発明が解決しようとする第一の課題は、柔軟性、耐衝撃性、生物による分解性に優れ、なおかつ透明性にも優れる成形用樹脂を提供することにある。

また、本発明が解決しようとする第二の課題は、かかる優れた特性を有する成形用樹脂を、安定的に得ることができる成形用樹脂の製造方法を提供することにある。

また、本発明が解決しようとする第三の課題は、ポリ乳酸に対して、ポリ乳酸が本来有する透明性を損ねることなく、優れた柔軟性及び耐衝撃性を付与することが可能な成形用樹脂、及び柔軟性、耐衝撃性、生物による分解性に優れ、なおかつ透明性にも優れるポリエステル組成物を提供することにある。

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を進めていくなかで、成形用樹脂が有する柔軟性、耐衝撃性、生分解性、及び透明性にとって、成型用樹脂の製造方法と、得られる成型用樹脂のモルホロジー（形態）が重要な要因であるという考えに至った。

すなわち、前記した従来技術の一つでラクチドの如き環状 2 量体と、ジオール及びジカルボン酸を反応させて得られる脂肪族ポリエステルとを触媒の存在下に重合させて得られた乳酸系共重合体は、ポリ乳酸構造単位とポリエステル構造単位とがナノオーダーに分散したマイクロ相分離構造をとるものであり、衝撃吸収に寄与するポリエステル構造ブロックのドメイン径がナノオーダーと極めて小さいため、耐衝撃性が劣るものと考えられる。また、当該乳酸系共重合体をポリ乳酸に添加した場合も、十分な耐衝撃性を発現されなかったが、この理由も同様に、ポリ乳酸構造単位とポリエステル構造単位とがナノオーダーに分散したマイクロ相分離構造をとることに起因するものと考えられることができる。

このことから、前記ポリ乳酸と他の樹脂等との共重合体とする手法において、得られる共重合体が所望の透明性、耐衝撃性、柔軟性を有するためには、最適かつ均一なドメイン径を見いだすことが重要であるという考えに及んだ。

さらなる検討の結果、ポリヒドロキシカルボン酸構造単位 (I) と、ジカルボン酸及びジオールから誘導されるポリエステル構造単位 (II) とを有するブロック共重合体からなる成形用樹脂であって、該ポリヒドロキシカルボン酸構造単位 (I) と該ポリエステル構造単位 (II) とのいずれか一方の構造単位が形成するマトリックス中に他方の構造単位がドメインを形成するマイクロ相分離構造を有し、該ドメインの平均ドメイン径が  $0.08 \sim 5.0 \mu\text{m}$  の範囲である成形用樹脂が、前記本発明が解決しようとする課題を悉く満足することを見出した。

さらに、前記所望の透明性、耐衝撃性、柔軟性を有するための前提となる前記特徴を有するマイクロ相分離構造が、あるレオロジー特性と相関関係を有することを見出した。

すなわち、回転型レオメーターを用いて、周波数  $1 \text{ Hz}$ 、温度が前記成形用樹脂の融点～融点  $+ 50^\circ\text{C}$  の範囲内の測定条件で、歪みを  $1 \sim 60\%$  まで変化させた時、貯蔵弾性率  $G'$  の歪み依存性が小さいほど好ましく、歪み  $M\%$  ( $1 < M \leq 60$ ) の貯蔵弾性率  $G' (M\%)$  が歪み  $1\%$  の貯蔵弾性率  $G' (1\%)$  の  $90 \sim 100\%$  の範囲にある場合、当該成形用樹脂の有する透明性、耐衝撃性、柔軟性は、より優れたものであることを確認した。

貯蔵弾性率  $G'$  の歪み依存性が小さいということは、歪みを変化させた場合において被測定物たる成形用樹脂の変形に対する復元力に優れているということが推察され、さらには、この現象が成形用樹脂の特異的なマイクロ構造に依拠しており、当該成形用樹脂から奏される優れた透明性、耐衝撃性、柔軟性と関係があるものと推察されるが、その詳細については未だ解明されていない。

また、前記貯蔵弾性率  $G'$  の歪み依存性は、成形用樹脂が有するマイクロ相分離構造に関係しているものと考えられるが、これは、成形用樹脂の製造工程においてポリヒドロキシカルボン酸とジカルボン酸及びジオールを反応させて得られたポリエステルとのエステル化反応の進行度合いとも関係があることを見出した。

さらには、成形用樹脂を製造する際において、ポリヒドロキシカルボン酸とジカルボン酸及びジオールを反応させて得られたポリエステルとのエステル化反応の終点を決定する上で、前記貯蔵弾性率 $G'$ の歪み依存性をモニターすることが非常に有用であり、前記特異的なマイクロ相分離構造を有し、透明性、耐衝撃性、柔軟性等に優れた成形用樹脂の製造を可能ならしめることを見出した。

加えて、ポリヒドロキシジカルボン酸 (A) と、両末端にヒドロキシル基を有し、ジカルボン酸及びジオールを反応させて得られたポリエステル (B) とのエステル化反応により成形用樹脂を製造する工程において、予めポリヒドロキシジカルボン酸 (A) の製造時に使用された重合触媒を失活させ、かつポリエステル (B) の製造時に使用された重合触媒すなわちエステル化触媒を失活させ、当該ポリヒドロキシカルボン酸 (A) と当該ポリエステル (B) とを混合し熔融させた後に、さらにエステル化触媒を加え、減圧条件にてエステル化反応させることにより、透明性、耐衝撃性、柔軟性等をより優れたものとすることができることを見出すに及んで、本発明を完成させるに至った。

すなわち本発明は、ポリヒドロキシカルボン酸構造単位 (I) と、ジカルボン酸及びジオールから誘導されるポリエステル構造単位 (II) とを有するブロック共重合体からなる成形用樹脂であって、該ポリヒドロキシカルボン酸構造単位 (I) とポリエステル構造単位 (II) との重量組成 (I) / (II) が 95 / 5 ~ 10 / 90 の範囲であり、該ポリヒドロキシカルボン酸構造単位 (I) とポリエステル構造単位 (II) とのいずれか一方の構造単位が形成するマトリックス中に他方の構造単位がドメインを形成するマイクロ相分離構造を有し、該ドメインの平均ドメイン径が 0.08 ~ 5.0  $\mu\text{m}$  の範囲であり、前記成型用樹脂の重量平均分子量 10,000 ~ 400,000 の範囲を有することを特徴とするものである。

この成型用樹脂は、好ましくは、回転型レオメーターを用いて、周波数 1 Hz、温度が前記成形用樹脂の融点 ~ 融点 + 50  $^{\circ}\text{C}$  の範囲内の測定条件で、歪みを 1 ~ 60 % まで変化させた時、歪み  $M\%$  ( $1 < M \leq 60$ ) の貯蔵弾性率  $G'$  ( $M\%$ ) が歪み 1 % の貯蔵弾性率  $G'$  (1 %) の 90 ~ 100 % の範囲であるものであ



る。

また本発明は、前記成形用樹脂とポリ乳酸を含有することを特徴とするポリエステル組成物を提供するものである。

さらには、本発明は、重量平均分子量10,000～400,000を有するポリヒドロキシカルボン酸(A)と、重量平均分子量10,000～200,000を有し、かつジカルボン酸及びジオールを反応させて得られる両末端にヒドロキシル基を有するポリエステル(B)との熔融混合物を、エステル化触媒(C)の存在下、減圧条件にてエステル化反応させ、該反応物を回転型レオメーターを用いて、周波数1Hz、温度が該反応物の融点～融点+50℃の範囲内の測定条件で、歪みを1～60%まで変化させた時、歪みM% ( $1 < M \leq 60$ ) の貯蔵弾性率 $G'$  (M%) が歪み1%の貯蔵弾性率 $G'$  (1%) の90～100%の範囲となる時点まで当該エステル化反応を継続させることを特徴とする、前記成形用樹脂の製造方法をも提供するものである。

#### 図面の簡単な説明

図1は、製造例8における、実施例1で得られた成形用樹脂(C-1)のフィルムのTEM観察写真を示す。TEM写真(図1)中の黒い部分が両末端にヒドロキシル基であるポリエステル構造単位、白い部分がポリヒドロキシカルボン酸構造単位を示す。

図2は、製造例8における、実施例18で得られた成形用樹脂(C-12)のTEM観察の写真を示す。TEM写真(図2)中の黒い部分がポリエステル構造単位(II)、白い部分がポリヒドロキシカルボン酸構造単位(I)を示す。

図3は、製造例8における、実施例19で得られた成形用樹脂(C-13)のTEM観察の写真を示す。TEM写真(図3)中の黒い部分がポリエステル構造単位、白い部分がポリヒドロキシカルボン酸構造単位を示す。

図4は、製造例9における、比較例8で得られた共重合体(L-1)のTEM観察の写真を示す。TEM写真(図4)中の黒い部分がポリエステル構造単位(II)、白い部分がポリヒドロキシカルボン酸構造単位を示す。

図5は、製造例9における、比較例9で得られた共重合体(L-2)のTEM観察の写真を示す。TEM写真(図5)中の黒い部分がポリエステル構造単位(II)、白い部分がポリヒドロキシカルボン酸構造単位(I)を示す。

図6は、製造例9における、比較例10で得られた共重合体(L-3)のTEM観察の写真を示す。TEM写真(図6)中の黒い部分がポリエステル構造単位(II)、白い部分がポリヒドロキシカルボン酸構造単位を示す。

図7は、製造例10における、実施例9で得られたポリエステル組成物(P-1)のTEM観察の写真を示す。TEM写真(図7)中の黒い部分が両末端がヒドロキシル基であるポリエステル(B)構造単位に由来する成形用樹脂構造単位を示し、白い部分がポリ乳酸を示す。

#### 発明を実施するための最良の形態

まず、本発明の成形用樹脂について以下に詳細に説明する。本発明の成形用樹脂は、ポリヒドロキシカルボン酸構造単位(I)ジカルボン酸とジオールから誘導されるとジカルボン酸とジオールから誘導されるポリエステル構造単位(II)とを有するブロック共重合体である。

より具体的には、ポリヒドロキシカルボン酸構造単位(I)をX、ジカルボン酸とジオールから誘導されるポリエステル構造単位(II)をYとした時の、本発明の成形用樹脂たるブロック共重合体の形態は、成形用樹脂を製造する際に使用する原料の仕込み比率及び分子量により異なるが、XY型ブロック共重合体、XYX型ブロック共重合体、ランダムブロック共重合体、及びこれらの混合物等が挙げられる。また、成形用樹脂の特性を損なわなければ、これらに未反応物として後述するポリヒドロキシカルボン酸(A)やポリエステル(B)などを含んでいてもよい。

ポリヒドロキシカルボン酸構造単位(I)とポリエステル構造単位(II)との重量組成(I)/(II)は、95/5~10/90の範囲である。とりわけ、成形用樹脂をポリ乳酸(E)に添加する場合には、ポリ乳酸(E)と成形用樹脂との相溶性を高めるため、重量組成(I)/(II)は、20/80~70/

30質量比であることが好ましく、ポリ乳酸(E)に耐衝撃性を付与するためには、30/70~60/40質量比であることが特に好ましい。

本発明の成形用樹脂は、ポリヒドロキシカルボン酸構造単位(I)とポリエステル構造単位(II)とのいずれか一方の構造単位が形成するマトリックス中に他方の構造単位がドメインを形成するマイクロ相分離構造を有し、該ドメインの平均ドメイン径が0.08~5.0 $\mu$ mの範囲にある。

該平均ドメイン径の範囲とすることによって、本発明の成形用樹脂、および、ポリエステル組成物からは、従来にない優れた柔軟性や耐衝撃性が奏され、かつポリヒドロキシカルボン酸が有する優れた透明性も損なわれることなく保持される。

前記マイクロ相分離構造を具体的に述べると、本発明の成形用樹脂は大きく次の3つの形態に分けることができる。これらは、ポリヒドロキシカルボン酸構造単位(I)とポリエステル構造単位(II)との組成比(質量比)、より具体的には、ポリヒドロキシカルボン酸構造単位(I)とポリエステル構造単位(II)との体積比で決定される。

第1の形態はポリヒドロキシカルボン酸構造単位(I)が海相、ポリエステル構造単位(II)が島相として相分離した成形用樹脂、第2の形態はポリヒドロキシカルボン酸構造単位(I)が海相、ポリエステル構造単位(II)が島相かつ該島相中にポリヒドロキシカルボン酸構造単位(I)がさらに島相として相分離した成形用樹脂、そして第3の形態はポリヒドロキシカルボン酸構造単位(I)が島相、ポリエステル構造単位(II)が海相として相分離した成形用樹脂である。

本発明の成形用樹脂の島相の平均ドメイン径は0.08~5.0 $\mu$ mの範囲が好ましく、より好ましくは島相の平均ドメイン径が0.1~4.0 $\mu$ mの範囲であり、さらにより好ましくは島相の平均ドメイン径が0.1~3.5 $\mu$ mの範囲である。ここで、本発明でいう島相の平均ドメイン径とはマトリックス中に分散している島粒子径の大きさの平均値をいう。

例えば、島相の平均ドメイン径が5.0 $\mu$ mを超えると、成形用樹脂の透明性

が著しく損なわれ、成形用樹脂をポリ乳酸（E）に添加する場合、ポリエステル組成物からなるシートの耐衝撃性が発現せず、透明性やブリードアウトが発生して外観を損ねる。これは、ポリエステル組成物中の成形用樹脂の均一分散が難しくなることに起因するものと考えられる。

後述する本発明の成形用樹脂の製造方法以外で行った場合で、ポリヒドロキシカルボン酸とポリエステルとのブレンド様に近い場合に、この島相の平均ドメイン径が  $5\ \mu\text{m}$  を超えやすい。

また、島相の平均ドメイン径が  $0.08\ \mu\text{m}$  未満であると、耐衝撃性等のが特性が劣る。とりわけ、耐衝撃性に関しては、衝撃吸収に寄与する島相のドメイン径が小さすぎる場合、十分な衝撃値を得ることができない。

例えば、成形用樹脂の製造方法として本発明の製造方法以外の方法として、前記したようなラクチドの如きラクトン類と、ポリエステル（B）とを開環重合触媒の存在下に共重合させる製造方法が知られているが、当該方法を採用した場合、島相の平均ドメイン径が  $0.08\ \mu\text{m}$  未満となる場合が多い。

ラクトン類とポリエステルとの組成比によっては海島構造以外の形態、例えば、ラクトン類構造単位とポリエステル構造単位とが交互に層を形成した形態（層状構造）等をとる場合があり、この場合も耐衝撃性、柔軟性といった特性が充分でない。

本発明の成形用樹脂の製造方法によれば、前記島相の平均ドメイン径は  $0.08 \sim 5.0\ \mu\text{m}$  の範囲となる。

前記の層状構造や、島相の平均ドメイン径が  $0.08\ \mu\text{m}$  未満の成形用樹脂の場合、後述するポリ乳酸（E）に耐衝撃性を付与するにはその添加量を本発明の成形用樹脂の量より多くする必要がある、島相の平均ドメイン径が  $0.08\ \mu\text{m}$  未満のものは、少量の添加量で大幅な物性の向上をはかることは困難である。

本発明の成形用樹脂、及びポリエステル組成物の形態（モルホロジー）は、透過電子顕微鏡（以下、TEMと省略する。例えば、日本電子データム社製、JEM-200CXを使用することができる。）を用いて、観察のための前処理をすることによって観察することができる。

TEM観察方法の一例を挙げると、成形用樹脂、及びポリエステル組成物を厚さ $200\mu\text{m}$ のフィルム化した試料片とした後、適当な大きさに切りだし、可視光硬化型樹脂に包埋する。その後、試料片を、染色剤として四酸化ルテニウム、又は四酸化オスミウムを用いて、1～2時間染色した後、液体窒素中に1晩以上放置する。その後、ウルトラミクロトームで試料片の超薄切片を作製してTEM観察を行なう。

この他に成形用樹脂、及びポリエステル組成物の形態を観察する手法の一例を挙げると、原子間力顕微鏡を用いて表面の軟硬を観察する方法、ポリヒドロキシカルボン酸構造単位とポリエステル構造単位との間に溶媒溶解性に違いがあれば、試験片を溶剤に漬け込んで可溶部分を除去することにより、適当な処理をした後、走査電子顕微鏡を用いて間接的に観察する方法などが挙げられる。

本発明の成形用樹脂は、回転型レオメーターを用いて該共重合体の粘性及び粘弾性挙動の解析をすることができる。ここで、一般的にポリマー流体は非線形粘弾性を示すが、歪み、歪み速度、応力等の条件が小さい時には線形粘弾性を示すことが知られている。

本発明の成形用樹脂は、周波数 $1\text{Hz}$ 、温度が成形用樹脂の融点～融点 $+50^{\circ}\text{C}$ の範囲内の測定条件で歪みを $1\sim60\%$ まで変化させた時、歪み $M\%$  ( $1 < M \leq 60$ ) の貯蔵弾性率 $G'$  ( $M\%$ ) が歪み $1\%$ の貯蔵弾性率 $G'$  ( $1\%$ ) の $90\sim100\%$ の範囲であることを特徴とする。より具体的には、上記条件にて、成形用樹脂は線形粘弾性を示す。

上記の回転型レオメーターとしては特に限定されないが、例えば、ティー・エイ・インスツルメント社製アレス粘弾性測定装置を使用することができる。

また、測定条件は、周波数： $1\text{Hz}$ 、温度：成形用樹脂の融点～融点 $+50^{\circ}\text{C}$ の範囲が好ましいが、成形用樹脂の融点以降の粘度が低い場合には、成形用樹脂の融点～融点 $+30^{\circ}\text{C}$ の範囲がより好ましい。

平行プレート： $25\text{mm}\phi$ 、ギャップ（平行プレート間の距離）： $0.5\sim2.0\text{mm}$ の範囲内であれば特に制限されないが、 $0.5\sim1.0\text{mm}$ が特に好ましい。又、平行プレートの他にコーンプレートも好ましく用いるこ

とができる。

上記条件にて、歪みを変化させたときの貯蔵弾性率 ( $G'$ ) との関係を示す曲線を測定する。成形用樹脂は、歪みを 1 ~ 60 % まで変化させたとき、歪み  $M\%$  ( $1 < M \leq 60$ ) の貯蔵弾性率  $G'$  ( $M\%$ ) が歪み 1 % の貯蔵弾性率  $G'$  (1 %) の 90 ~ 100 % の範囲内にあることが好ましく、95 ~ 100 % の範囲内にあることが特に好ましい。

前記したような従来より公知の、ポリヒドロキシカルボン酸と、ジオール及びジカルボン酸を反応させて得られるポリエステルとのブレンド物の場合、ポリヒドロキシカルボン酸とポリエステルとのエステル化反応が不十分であったものの場合、ラクチドの如き環状二量体と、ジオール及びジカルボン酸を反応させて得られるポリエステルとを重合触媒触媒の存在下で共重合反応させた共重合体の場合には、前記条件にて歪みを 1 ~ 60 % まで変化させた時、歪み  $M\%$  ( $1 < M \leq 60$ ) の貯蔵弾性率  $G'$  ( $M\%$ ) が歪み 1 % の貯蔵弾性率  $G'$  (1 %) の 90 ~ 100 % の範囲内から逸脱し、すなわち、90 % よりも小さくなり、非線形粘弾性を示す。貯蔵弾性率 ( $G'$ ) は弾性の度合いを示すものであるが、本発明の成形用樹脂は、前記測定条件において弾性挙動はほぼ一定、即ち線形粘弾性を示す特徴を有する。

次に、本発明の成形用樹脂の製造方法について説明する。本発明の成形用樹脂の製造方法は、重量平均分子量 10,000 ~ 400,000 を有するポリヒドロキシカルボン酸 (A) と、重量平均分子量 10,000 ~ 200,000 を有し、かつジカルボン酸及びジオールを反応させて得られる両末端にヒドロキシル基を有するポリエステル (B) との熔融混合物を、エステル化触媒 (C) の存在下、減圧条件にてエステル化反応させ、該反応物を回転型レオメーターを用いて、周波数 1 Hz、温度が該反応物の融点 ~ 融点 + 50 °C の範囲内の測定条件で、歪みを 1 ~ 60 % まで変化させた時、歪み  $M\%$  ( $1 < M \leq 60$ ) の貯蔵弾性率  $G'$  ( $M\%$ ) が歪み 1 % の貯蔵弾性率  $G'$  (1 %) の 90 ~ 100 % の範囲となる時点まで当該エステル化反応を継続させることを特徴とするものである。

先ず、本発明に使用するポリヒドロキシカルボン酸 (A) と、ジカルボン酸及

びジオールを反応させて得られる両末端にヒドロキシル基を有するポリエステル（B）について説明する。

本発明で使用するポリヒドロキシカルボン酸（A）とは、分子内にヒドロキシル基を有する脂肪族カルボン酸類の繰り返し単位からなるものであればよく、例えば、ポリ乳酸、ポリカプロラクトン、ポリグリコール酸、ポリヒドロキシブチレート、ポリヒドロキシバリレート、ポリ乳酸／グリコール酸共重合体、ポリヒドロキシブチレート／バリレート共重合体等が挙げられ、これらの混合物であってもよい。これらポリヒドロキシカルボン酸（A）で、特にポリ乳酸が好ましい。また、ポリ乳酸のように繰り返し単位中に不斉炭素を有する場合、L体、D体、L体とD体の混合物（混合比率は特に限定しない）、ラセミ体の何れであってもよい。

また、本発明で使用するポリヒドロキシカルボン酸（A）は、得られる成形用樹脂からなる成形用樹脂がポリ乳酸（E）に優れた透明性、熔融成形性、剛性などの特性を付与することができるという観点から、重量平均分子量が、好ましくは5,000～400,000の範囲であり、より好ましくは10,000～400,000の範囲、特に好ましくは10,000～300,000の範囲、最も好ましくは15,000～250,000の範囲である。

更に、ポリヒドロキシカルボン酸（A）におけるポリ乳酸の含有量は、50質量%以上が好ましく、60質量%以上がより好ましい。ポリヒドロキシカルボン酸（A）におけるポリ乳酸の含有量がかかる範囲にあれば、ポリ乳酸（E）との相溶性が向上する。更にポリヒドロキシカルボン酸（A）がポリ乳酸である場合、フィルムやシート等の成形品にした場合、透明性が向上し特に好ましい。

本発明で使用するポリエステル（B）は、ジカルボン酸とジオールとのエステル化反応によって得られ、分子の両末端にヒドロキシル基を有するもので、重量平均分子量が好ましくは5,000～200,000の範囲であり、より好ましくは10,000～200,000の範囲、特に好ましくは15,000～200,000の範囲である。

本発明で使用するポリエステル（B）としては、脂肪族ジカルボン酸と脂肪族

ジオールとを用いて得られる脂肪族ポリエステル、又は脂肪族ジカルボン酸と芳香族ジカルボン酸とを併用した脂肪族・芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジオールとを用いて得られる脂肪族・芳香族ポリエステルが好ましく、これらは公知慣用のエステル化反応により製造することができる。

前記脂肪族ジオールとしては、鎖状炭化水素系鎖、脂環式炭化水素系鎖を有する脂肪族ジオールであれば特に種類を問わないが、中でも炭素原子数2～45の脂肪族ジオールが好ましく、具体的にはエチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,11-ウンデカンジオール、1,12-ドデカンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、3,3-ジエチル-1,3-プロパンジオール、3,3-ジブチル-1,3-プロパンジオール、1,2-ペンタンジオール、1,3-ペンタンジオール、2,3-ペンタンジオール、2,4-ペンタンジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、1,4-ペンタンジオール、1,2-ヘキサジオール、1,3-ヘキサジオール、1,4-ヘキサジオール、1,5-ヘキサジオール、n-ブトキシエチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、水添ビスフェノールA、ダイマージオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、キシリレングリコール、フェニルエチレングリコールなどが挙げられる。

また、これらのジオールを2種類以上併用することもでき、例えば、プロピレングリコールとポリエチレングリコールとの併用、エチレングリコールと1,4-ブタンジオールとの併用などである。更に、本発明では、芳香環を含むものの実質的には脂肪族ジオールと考えられるビスフェノールAのEO付加物、ビスフェノールAのPO付加物なども脂肪族ジオールとして挙げられ使用可能である。

また前記ジカルボン酸としては、鎖状炭化水素系鎖、脂環式炭化水素系鎖を有



する脂肪族ジカルボン酸、又は芳香族環を有する芳香族ジカルボン酸であれば特に種類は問わず使用することができるが、この内、炭素原子数4～45の脂肪族ジカルボン酸又は炭素原子数8～45の芳香族ジカルボン酸が好ましく、具体的にはコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、ダイマー酸の如き脂肪族ジカルボン酸や、フマル酸の如き不飽和脂肪族ジカルボン酸等が挙げられ、芳香族ジカルボン酸としては、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸などが挙げられる。また、これらのジカルボン酸を2種類以上併用することもでき、例えば、テレフタル酸とアジピン酸との併用、セバシン酸とダイマー酸との併用などである。

本発明で使用するポリエステル(B)の融点は、150℃以下のものが好ましい。ポリエステル(B)の融点の例としては、ポリエチレンサクシネートが約102℃、ポリプロピレンサクシネートが約-2℃、ポリブチレンサクシネートが約113℃、ポリエチレンアジペートが約44℃、ポリプロピレンアジペートが約58℃、ポリブチレンアジペートが約58℃、ポリエチレンセバケートが約63℃、ポリプロピレンセバケートが約-41℃、ポリブチレンアジペート/テレフタレート(仕込みモル比;アジピン酸:テレフタル酸=1:1)が約120℃等を挙げられ、これらのものはポリエステル(B)として好ましく用いることができる。

本発明で使用するポリエステル(B)の製造方法は、特に限定されず、例えば上記のジオールとジカルボン酸、及び重合触媒(D)を用いて、公知慣用のエステル化反応によってエステル化させて製造することができる。その際、ポリエステル(B)の着色を抑制するために、亜リン酸エステル化合物等の酸化防止剤をジオールとジカルボン酸との合計量に対し、好ましくは10～2000ppm添加してもよい。

また、本発明で使用するポリエステル(B)は、両末端にヒドロキシル基を有するものであり、ジカルボン酸に対してジオールを過剰量仕込めばよく、具体的にはジオールとジカルボン酸との仕込みモル比を、ジオール:ジカルボン酸=1

． 4 : 1 . 0 ~ 1 . 0 (但し 1 . 0 は含まない) : 1 . 0 モル比が好ましく、 1  
． 2 : 1 . 0 ~ 1 . 0 (但し 1 . 0 は含まない) : 1 . 0 モル比がより好ましい  
。

前記の重合触媒 (D) は、周期律表 2 族、3 族、4 族からなる群より選ばれる少なくとも 1 種類の金属又は金属化合物からなる重合触媒 (D) が好ましい。かかる金属又は金属化合物からなる重合触媒 (D) としては、例えば、Ti、Sn、Zn、Al、Zr、Mg、Hf、Ge 等の金属、又は金属化合物からなる重合触媒 (D) が好ましく、具体的には、チタンテトライソプロポキシド、チタンテトラブトキシド、チタンオキシアセチルアセトナート、オクタン酸スズ、2-エチルヘキサンスズ、アセチルアセトナート亜鉛、4 塩化ジルコニウム、4 塩化ジルコニウムテトラヒドロフラン錯体、4 塩化ハフニウム、4 塩化ハフニウムテトラヒドロフラン錯体、酸化ゲルマニウム、テトラエトキシゲルマニウム等が挙げられる。

また、前記ポリエステル (B) を製造する場合の重合触媒 (D) の使用量は、通常、反応が制御でき、且つ良好な品質の共重合体を得られる量であればよく、一般的にジオールとジカルボン酸との合計量に対し、好ましくは 10 ~ 1000 ppm の範囲であり、より好ましくは 20 ~ 800 ppm の範囲であり、ポリエステル (B) の着色を低減するためには、30 ~ 500 ppm の範囲が特に好ましい。

本発明の成形用樹脂の製造方法は、重量平均分子量 10,000 ~ 400,000 を有するポリヒドロキシカルボン酸 (A) と、重量平均分子量 10,000 ~ 200,000 を有し、かつジカルボン酸とジオールとを反応させて得られる両末端にヒドロキシル基を有するポリエステル (B) との熔融混合物を、エステル化触媒 (C) の存在下、減圧条件にてエステル化反応させ、該反応物を回転型レオメーターを用いて、周波数 1 Hz、温度が該反応物の融点 ~ 融点 + 50 °C の範囲内の測定条件で、歪みを 1 ~ 60 % まで変化させた時、歪み M % (1 < M ≤ 60) の貯蔵弾性率 G' (M %) が歪み 1 % の貯蔵弾性率 G' (1 %) の 90 ~ 100 % の範囲となる時点まで当該エステル化反応を継続させることを特徴とする

すなわち本発明の成形用樹脂の製造方法は、原料である前記ポリヒドロキシカルボン酸（A）と前記ポリエステル（B）として所定の分子量のものをエステル化反応させることが重要であるが、かかる観点から、エステル化反応以前の段階で、それぞれの原料の製造時に使用された重合触媒を失活させておくことが好ましい。

前記ポリエステル（B）はその合成反応終了後にポリエステル（B）中に含まれる重合触媒（D）を失活させておくことは極めて有効である。重合触媒（D）の失活させない場合、ポリヒドロキシカルボン酸（A）と、ポリエステル（B）とを熔融混合する際に、重合触媒（D）がポリヒドロキシカルボン酸（A）に作用して解重合反応を進行させるため、目的とする成形用樹脂の分子量、色相が安定した製造が困難になり、透明性や成形加工性が著しく劣ったものとなる。

本発明におけるポリエステル（B）に含まれる重合触媒（D）の失活方法としては、ポリエステル（B）の反応後にキレート化剤を添加する方法などが挙げられる。かかる方法において、重合触媒（D）を失活させる失活剤の添加量は、実質的にポリエステル（B）に用いた重合触媒（D）を失活させる量であればよく、特に限定されるものではない。

かかる失活剤であるキレート化剤としては、公知慣用の有機系キレート化剤あるいは無機系キレート化剤を使用することができる。有機系キレート化剤としては、例えば、アミノ酸、フェノール類、ヒドロキシカルボン酸、ジケトン類、アミン類、オキシム、フェナントロリン類、ピリジン化合物、ジチオ化合物、ジアゾ化合物、チオール類、ポルフィリン類、配位原子としてN含有のフェノール類やカルボン酸等が好ましく挙げられる。又、無機キレート化剤としては、例えば、リン酸、リン酸エステル、亜リン酸、亜リン酸エステル等のリン化合物が好ましい。

また、重合触媒（D）の失活剤の添加前後に、ポリエステル（B）を酸無水物又は多価イソシアネート等と公知慣用の方法で反応させて化学構造を分岐状にして、更に高分子量化することもできる。

次に、ポリヒドロキシカルボン酸（A）及びポリエステル（B）を熔融し混合させる方法について説明する。

ここでは、原料であるポリヒドロキシカルボン酸（A）と、ポリエステル（B）とを反応器に供給し、不活性ガス雰囲気下で好ましくは150～230℃の温度条件で熔融させる。かかる温度範囲であればポリヒドロキシカルボン酸（A）が熔融しやすくなり、且つ熱分解しにくくなる。また、ポリヒドロキシカルボン酸（A）に関しては、予め十分に乾燥することが好ましく、これにより熔融時に加水分解による粘度の低下、成形用樹脂の着色が起こらず、優れた熔融混合物となる。

次に反応器は高真空かつバッチ式又は連続式に対応した縦型又は横型タンク式リアクターが好ましい。また、反応器に用いる翼は特に限定されないが、製造される成形用樹脂の粘性又は分子量に応じて適宜選択すればよい。翼の形状としては、縦型反応器の翼としては、例えば、パドル型、アンカー型、ヘリカル型、大型翼等、横型反応器の翼としては、例えば、格子型、メガネ型、リブ型等が好ましい。又、1つの反応器でポリエステル（B）の製造、その後に成形用樹脂の製造を行う場合、低粘度から高粘度領域に対応した、表面更新性が優れた翼が好ましく挙げられる。

ポリヒドロキシカルボン酸（A）とポリエステル（B）との熔融方法は、特に限定されないが、不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。例えば、窒素、又はアルゴンの如き不活性ガス雰囲気下で両者を同時に反応器に供給してもよいし、ポリエステル（B）が液状の場合、予め該ポリエステル（B）を反応器に仕込み、その後、ポリヒドロキシカルボン酸（A）を反応器へ添加したり、ポリヒドロキシカルボン酸（A）とポリエステル（B）とを押出し機等を用いて熔融させてから反応器に添加してもよい。

得られたポリヒドロキシカルボン酸（A）とポリエステル（B）との熔融混合物に、エステル化触媒（C）を加え、減圧条件にてエステル化反応させ、

該反応物を回転型レオメーターを用いて、周波数1Hz、温度が該反応物の融点～融点+50℃の範囲内の測定条件で、歪みを1～60%まで変化させた時、

歪み $M\%$  ( $1 < M \leq 60$ ) の貯蔵弾性率 $G'$  ( $M\%$ ) が歪み $1\%$  の貯蔵弾性率 $G'$  ( $1\%$ ) の $90 \sim 100\%$  の範囲となる時点まで当該エステル化反応を継続させることにより、目的とする成形用樹脂を得ることができる。

ポリヒドロキシカルボン酸 (A) とポリエステル (B) との熔融混合物の熔融滞留時間は特には制限されないが、熔融後に直ちにポリヒドロキシカルボン酸 (A) と、ポリエステル (B) との熔融混合物にエステル化触媒 (C) を添加し、反応温度は、 $150 \sim 230^\circ\text{C}$  の範囲、減圧度 $5,000$  パスカル (以下、 $P_a$  と省略する) 以下でエステル化反応を行うのが好ましい。

ここで、本発明でいうエステル化反応とは、酸とアルコールの脱水によりエステルを得る反応のほか、エステルにアルコール、酸又は他のエステルを作用させて酸基またはアルキル基の交換を起こさせ、別種のエステルを生成させる反応 (エステル交換反応) 等を含むものである。

本発明に使用するエステル化触媒 (C) としては、周期律表 $2 \sim 4$  族の何れかに属する $1$  種以上の元素又は該元素を含む化合物が挙げられ、周期律表 $2 \sim 4$  族に属する元素としては、例えば、 $Ti$ 、 $Zr$ 、 $Hf$ 、 $Al$ 、 $Sn$ 、 $Zn$ 、 $Mg$  等が好ましい。反応温度、反応時間、触媒量によって異なるが、ポリヒドロキシカルボン酸 (A) の解重合反応を抑制する観点で $Ti$ 、 $Zr$ 、 $Hf$ 、 $Al$  等を含む化合物が更に好ましく、該元素を含む化合物としては、 $Ti(O C_n H_{2n+1})_4$

[式中の $n$ は、 $1 \sim 8$  の整数]、 $ZrCl_4$ 、 $ZrCl_4 \cdot 2$  テトラヒドロフラン (以下、 $THF$  と省略する) 錯体、 $HfCl_4$ 、 $HfCl_4 \cdot 2 THF$  錯体等が挙げられ、より具体的にはチタンテトライソプロポキシド、又はチタンテトラブトキシド等が挙げられる。

該エステル化触媒 (C) の使用量としては、以下に示したエステル化反応過程における反応条件、すなわち、反応温度、反応時間、減圧度等により異なるが、ポリヒドロキシカルボン酸 (A) とポリエステル (B) との全量に対し、好ましくは $10 \sim 800$  ppm の範囲であり、より好ましくは $20 \sim 500$  ppm の範囲であり、特に好ましくは $30 \sim 300$  ppm の範囲である。エステル化触媒 (C) の使用量がかかる範囲であれば、得られる成形用樹脂の着色や解重合反応の

進行を最小限にとどめることができる。

本発明で行なうエステル化反応の反応温度は、上記のポリヒドロキシカルボン酸（A）と、ポリエステル（B）との熔融温度であれば特に限定されないが、エステル化反応の反応速度、及びポリヒドロキシカルボン酸（A）の熱分解を考えると、好ましくは150～230℃の範囲であり、より好ましくは160～220℃の範囲であり、特に好ましくは170～220℃の範囲である。

本発明で行なうエステル化反応の減圧度は、好ましくは5,000Pa以下であり、より好ましくは2,000Pa以下であり、特に好ましくは500Pa以下である。また、減圧度の下限値に関しては、使用する機械の性能によって異なるが、通常、5～30Paの範囲を減圧度の下限値として設定できる。

また、本発明の成形用樹脂の製造方法においては、前記エステル化反応が律速段階になると、反応生成物である成形用樹脂のポリヒドロキシカルボン酸構造単位（I）の解重合反応が促進されるため昇華物が発生する。この際、反応系内の減圧度の低下、反応物の着色等の現象がみられる。このため、ポリヒドロキシカルボン酸構造単位（I）の解重合反応をできるだけ抑制した段階で停止するのが好ましい。一方で、エステル化反応が充分でないと得られる成形用樹脂およびポリエステル組成物の柔軟性、透明性、耐衝撃性といった特性が損なわれてしまう。

次に、前記ポリヒドロキシカルボン酸（A）とポリエステル（B）とのエステル化反応の終点決定法について説明する。

目的とする成形用樹脂を得るためには、当該エステル化反応における反応物を回転型レオメーターを用いて、周波数1Hz、温度が該反応物の融点～融点+50℃の範囲内の測定条件で、歪みを1～60%まで変化させた時、歪みM%（ $1 < M \leq 60$ ）の貯蔵弾性率 $G'$ （M%）が歪み1%の貯蔵弾性率 $G'$ （1%）の90～100%の範囲となる時点まで当該エステル化反応を継続させればよい。

また、上記のような手法を用いて、ポリヒドロキシカルボン酸（A）とポリエステル（B）とのエステル化反応の終点を決定することは重要である。すなわち、エステル化反応の終点を決定することにより、得られる成形用樹脂の安定製造

を提供できることにくわえて、得られる成形用樹脂が前記したマイクロ相分離構造を有するものとなり、優れた耐衝撃性、柔軟性等を発現し、成形用樹脂として用いた場合、ポリ乳酸（E）に優れた耐衝撃性、柔軟性、耐ブリードアウト等を付与することができる。

本発明の製造方法により得られる成形用樹脂は、従来公知の方法で残留するモノマーやエステル化触媒（C）の除去、及びエステル化触媒（C）を失活させることにより、得られた成形用樹脂の保存安定性を更に向上させることができる。

残留するモノマーの除去方法としては、例えば、触媒失活処理後に減圧により除去すればよい。また、エステル化触媒（C）の除去方法としては、例えば、溶媒としてメタノール／塩酸水溶液、又はアセトン／塩酸水溶液、又はこれらの混合溶液に、成形用樹脂を漬け込んだり、成形用樹脂を溶液状態で上記溶液に混合してポリマーを沈殿させながら洗浄する方法等が挙げられる。このような方法により、微量な残留モノマーや、オリゴマーなども同時に洗浄除去できる。

本発明で使用するエステル化触媒（C）を失活させる方法としては、エステル化反応終了後にキレート化剤を添加する方法などが挙げられる。かかる方法において、エステル化触媒（C）の失活剤の添加量は、実質的に成形用樹脂の製造に用いたエステル化触媒（C）を失活させる量であればよく特に限定されるものではない。より具体的には質量換算で、エステル化触媒1部に対し、0.001～10部使用することが好ましく、0.1～5部使用することがより好ましく、0.5～2部使用することが特に好ましい。

ここでキレート化剤としては、前記の重合触媒（D）の失活剤として使用することができるものとして例示したキレート化剤と同種のものを使用することができる。

以上のようにして得られた本発明の成形用樹脂は、重量平均分子量が10,000～400,000の範囲であることが好ましく、10,000～300,000の範囲であることがより好ましく、15,000～250,000の範囲であることが特に好ましい。

本発明の製造方法により得られた成形用樹脂は、ポリ乳酸に添加することがで

きる。この際、成形用樹脂は1種又は2種類以上用いることができ、ポリ乳酸（E）の耐衝撃性、柔軟性を向上させ、耐熱性及び透明性を維持し、さらにはブリードアウトの発生を抑制することができる。

成形用樹脂は、重量平均分子量が10,000以上、より具体的には透明性を維持し、ブリードアウトを抑制し、且つ優れた耐衝撃性、柔軟性を付与するためには、重量平均分子量が10,000～400,000の範囲であることが好ましく、10,000～300,000の範囲であることがより好ましく、15,000～250,000の範囲であることが特に好ましい。

また本発明の成形用樹脂は、示差走査熱量計（セイコー電子工業社製DSC220C）を用いて、昇温速度10℃/minの条件において測定されるガラス転移温度（以下、T<sub>g</sub>と省略する）が、-70～65℃の範囲が好ましく、-65～65℃の範囲がより好ましい。

次に本発明の成形用樹脂とポリ乳酸（E）とを含有するポリエステル組成物について説明する。

本発明のポリエステル組成物は、本発明の前記成形用樹脂と、ポリ乳酸（E）とを含有することを特徴とする。

本発明のポリエステル組成物に用いるポリ乳酸（E）の重量平均分子量は、10,000以上であることが好ましく、50,000～400,000の範囲がより好ましく、100,000～300,000の範囲が特に好ましい。本発明のポリエステル組成物に用いるポリ乳酸（E）がかかる範囲の重量平均分子量であれば、優れた機械的強度を有する。

本発明のポリエステル組成物は、ポリ乳酸（E）と、成形用樹脂とを熔融混練してもよいし、予めポリ乳酸（E）に高濃度の成形用樹脂をブレンドしたマスターバッチとして用いることもできる。また、本発明のポリエステル組成物におけるポリ乳酸（E）と、成形用樹脂との混合割合は、特に限定されるものではないが、ポリ乳酸（E）100質量部に対して、成形用樹脂を3～70質量部添加するのが好ましく、5～60質量部の範囲がより好ましく、5～50質量部の範囲が特に好ましい。ポリエステル組成物において、かかる混合割合であれば、耐衝



撃性、柔軟性を向上し、且つ耐熱性を維持しつつ、ブリードアウトの発生を抑制することができる。

本発明のポリエステル組成物の耐衝撃性に関しては、成形用樹脂の添加量を調製することにより制御することが可能である。たとえば、本発明のポリエステル組成物を用いてフィルムを作製した場合において、厚さ $200\mu\text{m}$ の無延伸フィルムでデュポン衝撃強度値を $0.10\sim5.0\text{J}$ の範囲、厚さ $35\mu\text{m}$ の9倍（ $3\times3$ ）の2軸延伸フィルムでフィルムインパクト値 $1.0\sim5.0\text{J}$ の範囲を与えることができる。この時、ポリ乳酸は前者の測定において $0.07\text{J}$ 、後者の測定において $0.90\text{J}$ を示す。

また、本発明のポリエステル組成物を射出成形したノッチ付きの試験片においてアイゾット衝撃強度値を測定した場合、ポリ乳酸が $2.3\text{KJ}/\text{m}^2$ を示すのに対して、 $2.8\sim15.0\text{KJ}/\text{m}^2$ 以上を示すのが好ましい。また、本発明のポリエステル組成物は、著しく耐衝撃性に優れる場合、その試験片が破壊されないことがある。

なお、通常、厚みによりシートとフィルムを慣用的に使い分けているが、本明細書では、混乱を避けるために総称してフィルムと記載する。また、フィルムの厚みには特に制限はないが、ここでは一般的に用いられている $5\mu\text{m}\sim2\text{mm}$ の範囲のものをいう。

本発明のポリエステル組成物の柔軟性に関しては、本発明の成形用樹脂の添加量を調製することにより、ポリエステル組成物で厚さ $200\mu\text{m}$ のフィルムを作製し、動的粘弾測定装置（レオメトリックス株式会社製RSAII）を用いて測定周波数 $6.28\text{ (rad/s)}$ で測定した貯蔵弾性率（以下、 $E'$ と省略する）で測定すると、 $25^\circ\text{C}$ におけるポリ乳酸（E）のフィルムの $E'$ が $3.0\sim3.5\text{GPa}$ の範囲を示すのに対し、本発明のポリエステル組成物フィルムの $E'$ は、 $1.0\sim3.0\text{GPa}$ の範囲であり、ポリ乳酸（E）100質量部に対して成形用樹脂の添加量が30質量部以上、かつ成形用樹脂中のポリエステル（B）が50質量%以上の場合、ポリエステル組成物フィルムの $E'$ は $0.6\sim2.4\text{GPa}$ の範囲を与えることができる。

また、本発明の成形用樹脂を使用することにより、ポリ乳酸（E）の耐熱性を維持することができるポリエステル組成物を得ることができる。通常、示差走査熱量計（セイコー電子工業社製、DSC220C）を用いてガラス転移温度を測定すると、ポリ乳酸（E）はガラス転移温度（以下、 $T_g$ と省略する）（55～65℃）を有する。例えば、本発明の成形用樹脂とポリ乳酸（E）とを含むポリエステル組成物は、ポリ乳酸（E）100質量部に対して、成形用樹脂を30質量部添加した場合で少なくとも40℃の $T_g$ を有する。

更に、本発明の成形用樹脂は、ポリ乳酸（E）の透明性を損なわない。例えば、成形用樹脂の添加量がポリ乳酸（E）100質量部に対して60質量部以下のポリエステル組成物の場合、厚さ100 $\mu$ mのプレスフィルムでは、ヘーズ値1～30%の範囲の透明性フィルムを得ることができる。本発明の成形用樹脂の添加量が少ない場合、更に透明性が高いヘーズ値1～10%の範囲のフィルムを得ることができる。

次に本発明の成形用樹脂をポリ乳酸（E）に添加した時の発現する効果は、成形用樹脂を製造する際に原料として使用するポリエステル（B）の繰り返し単位中の $\sigma/\rho$ 値により推測することができる。

すなわち、本発明のポリエステル組成物は、ポリエステル（B）の溶解度パラメータ（ $\sigma$ ）を該ポリエステル（B）の密度（ $\rho$ ）で割った値 $\sigma/\rho$ と、耐衝撃性、柔軟性といった特性に相関性があることを見出した。

ここで該 $\sigma/\rho$ 値について説明する。溶解度パラメータ $\sigma$ は、F e d o r s の提唱した計算方法に則れば、容易に計算可能である。これを、既知のポリマー密度値で割ることによって、目的の数値を得ることができるが、ポリマーの分子設計段階で密度を知ることは困難である。そこで、溶解度パラメータ $\sigma$ の評価によく用いられるH o y の提唱した式によれば、置換基定数が単位体積あたりのモル溶解熱に換算してあるため、 $\sigma/\rho$ 値が容易に計算可能である。H o y の計算式は、非特許文献2等に記載されている。

非特許文献2：（ディー．アール．ポール、シーモール ニューマン編、「ポリマーブレンド」1巻、アカデミックプレス、46-47頁（1978）（英語標記；D. R.

PAUL and SEYMOUR NEWMAN, *POLYMER BLENDS*, Vol. 1, ACADEMIC PRESS, p. 46-47 (1978))

より具体的には、H o y の式で求めた置換基定数をポリマーの繰り返し単位あたりの数値として算出し、これを繰り返し単位あたりの分子量で割った値である。すなわち、 $\sigma / \rho = \Sigma F_i / M$  (但し、 $F_i$  が置換基定数、 $M$  が繰り返し単位あたりのモル分子量) で示される。表 1 に置換基定数の算出例を示した。

例として、エチレングリコール (以下、E G と省略する) とコハク酸 (以下、S u A と省略する) とをエステル化させて得られる両末端が実質的にヒドロキシル基であるポリエステル (以下、E G - S u A と標記する) について具体的にその計算方法を説明する。E G - S u A の繰り返し単位は、 $-(CH_2 - CH_2 - OCO - CH_2 - CH_2 - COO)-$  で表記され、4 つの置換基  $-(CH_2)-$  と、2 つの置換基  $-COO$  を有するため、

$\Sigma F_i = (131.5 \times 4 + 326.58 \times 2) = 1179.16$  となる。一方、繰り返し単位あたりのモル分子量 ( $M$ ) は  $144.13$  であるから、 $\sigma / \rho = 1179.16 / 144.13 = 8.18$  という値が得られる。表 1 中の右欄にいくつかの例を示した。

表 1

	F i	繰り返し単位中の各置換基数		
置換基	(置換基数)	EG-Su A	EG-DA	PLA
CH <sub>3</sub> -	147.30		2	1
-(CH <sub>2</sub> )-	131.50	4	26	
>CH-	85.99		4	1
-COO	326.58	2	2	1
-HC=	121.53		4	
6員環	-23.44		1	
$\Sigma F i$		1179.16	5173.4	559.87
M (モル分子量)		144.13	586.94	72.67
$\sigma / \rho (= \Sigma F i / M)$		8.18	8.81	7.70

本発明に記載の表 1 中の略号は、以下を意味する。

EG ; エチレングリコール

SuA ; コハク酸

EG-SuA ; エチレングリコールとコハク酸とを反応させて得られる両末端にヒドロキシル基を有するポリエステル

DA ; ダイマー酸

EG-DA ; エチレングリコールとダイマー酸とを反応させて得られる両末端にヒドロキシル基を有するポリエステル

PLA ; ポリ乳酸

成形用樹脂を製造する際に原料として使用したポリエステル (B) に由来する  $\sigma / \rho$  値と、ポリ乳酸の  $\sigma / \rho$  値 ( $= 7.70$ ) との差が比較的小さい成形用樹脂は、ポリ乳酸 (E) との相溶性が優れ、柔軟性或いは透明性の維持を付与する効果がより大きくなる。より具体的に成形用樹脂を製造する際に原料として使用

したポリエステル（B）に由来する $\sigma/\rho$ 値の具体的な数値範囲としては、7.80～9.20の範囲が好ましく、7.80～8.54の範囲であると柔軟性或いは透明性の維持を付与する効果がより大きくなりより好ましく、7.80～8.40の範囲が更に好ましく、7.80～8.37の範囲が特に好ましい。

また、成形用樹脂を製造する際に原料として使用したポリエステル（B）に由来する $\sigma/\rho$ 値とポリ乳酸の $\sigma/\rho$ 値（＝7.70）との差が比較的大きい成形用樹脂は、ポリ乳酸（E）との相溶性が低いため、耐衝撃性を向上させる効果がより大きくなる。より具体的に成形用樹脂を製造する際に原料として使用したポリエステル（B）に由来する $\sigma/\rho$ 値の具体的な数値範囲としては、8.54以上であると耐衝撃性を付与する効果がより高まり好ましく、8.54～9.20の範囲であるとより好ましく、8.58～9.20の範囲であるとより一層好ましく、8.70～9.20の範囲が更に好ましい。

また、本発明の成形用樹脂、及びポリエステル組成物は、公知慣用の有機フィラー、無機フィラー、酸化防止剤、紫外線吸収剤、安定剤、滑剤、ブロッキング防止剤、各種カップリング剤、難燃材、帯電防止剤、界面活性剤、着色剤、発泡剤、可塑剤、改質剤、天然材料、その他樹脂等の添加剤を必要に応じて使用することもできる。これら添加剤の添加量は、本発明の効果を損なわない範囲であれば、特に限定されるものではないが、成形用樹脂に対して、又はポリエステル組成物に対して、質量換算で0.01～30%の範囲で添加することが好ましく、質量換算で0.01～20%の範囲で添加することがより好ましく、質量換算で0.01～10%の範囲で添加することが特に好ましい。

本発明の成形用樹脂、ポリエステル組成物の使用にあたっての形態は本発明の効果を損なわない範囲であれば特に限定されるものでなく、各々の用途に最も適した形態をとることができる。すなわち、一般的に形態はペレット状にしたものを熔融して使用されるが、用途によってはミニペレット・パウダー・ビーズ等の粒子・粉末状、溶剤を媒体とした溶液または非水分散体状、水を媒体としたエマルジョン・水分散体状で 사용할 ことができる。

本発明の成形用樹脂は、使用にあたってさらに他の物質と反応させて高分子化

、機能性付与等変性して使用しても本発明の効果が損なわれない範囲であれば特に構わない。例えばイソシアネート化合物、酸無水物化合物、キレート化剤等の鎖伸長剂的物質あるいは各種カップリング剤、カルボジイミド化合物等の機能性付与物質が挙げられる。

本発明の成形用樹脂、及びポリエステル組成物を用いた成形品又はフィルム（ $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ の正方形、 $250\text{ }\mu\text{ m}$ 厚）を $35^{\circ}\text{C}$ で湿度 $80\%$ の恒温恒湿器に放置したとき、これら成形品表面から $200$ 日以上ブリード物が発生することはない。

また、良好な分解性を有し、海中に投棄された場合でも、加水分解、生分解等による分解を受ける。海水中では数カ月間に外形を保たないまでに分解可能である。また、コンポストを用いると、更に短期間で原形をとどめないまでに生分解され、また焼却しても有毒ガスや有毒物質を排出することはない。

本発明の成形用樹脂及びポリエステル組成物は、各種成形用の樹脂として使用することができる。各種成形用の樹脂としての使用例としては、成形品、包装材料、衛生材料、医療用材料、繊維材料、農業資材、漁業資材、紙等へのラミネーション用材料、発泡樹脂材料、合皮用樹脂、成形時の加工助剤等として有用である。

より具体的には例えば、各種成形品としてはトレイ、カップ、皿、プリスター、ブロー成形品、シャンプー瓶、OA筐体、化粧品瓶、飲料瓶、オイル容器、射出成形品（ゴルフティー、綿棒の芯、キャンディーの棒、ブラシ、歯ブラシ、ヘルメット、注射筒、皿、カップ、櫛、剃刀の柄、テープのカセット及びケース、使い捨てのスプーンやフォーク、ボールペン等の文房具等）等に有用である。

包装材料としては、シート用材料、フィルム用材料等、より具体的には、シュリンクフィルム、蒸着フィルム、ラップフィルム、食品包装、その他一般包装、ゴミ袋、レジ袋、一般規格袋、重袋等の袋類等、

衛生材料としては紙おむつ、生理用品、医療用材料としては創傷被覆材、縫合糸等、繊維材料としては織物や編物をはじめ、レース、組物、網、フェルト、不織布等、農業資材として発芽フィルム、種ヒモ、農業用マルチフィルム、緩効性

農薬及び肥料のコーティング剤、防鳥ネット、養生フィルム、苗木ポット等、漁業資材としては漁網、海苔養殖網、釣り糸、船底塗料等が挙げられる。

また、紙へのラミネーション製品としては、トレー、カップ、皿、メガホン等に、その他に、結束テープ（結束バンド）、プリペイドカード、風船、パンティーストッキング、ヘアーキャップ、スポンジ、セロハンテープ、傘、合羽、プラ手袋、ヘアーキャップ、ロープ、チューブ、発泡トレー、発泡緩衝材、緩衝材、梱包材、煙草のフィルター等、合皮用樹脂としては、布、紙等の基材に樹脂を被覆したもので、車両用、家具用、建材用、鞆袋用、履物用、衣料用、文房具用等に有用である。

さらに、本発明の成形用樹脂及びポリエステル組成物は、上記の応用例の他に塗料用樹脂、インキ用樹脂、トナー用樹脂、接着剤用樹脂、ドット接着用樹脂、プライマー用樹脂等としても有用である。

#### 実施例

以下、実施例及び比較例を用いて本発明を具体的に説明する。また、実施例において特に断りがない限り「部」又は「%」は質量換算とする。

なお、諸特性は以下に記載した方法により測定した。

#### [数平均分子量 ( $M_n$ ) 及び重量平均分子量 ( $M_w$ ) の測定方法]

東ソー株式会社製のゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定装置（以下、GPCと省略する）「HLC-8020」を使用し、展開溶媒としてテトラヒドロフランを用いて標準ポリスチレンとの比較で測定を行った。

#### [熱的物性の測定方法]

セイコー電子工業株式会社製の示差走査熱量測定装置「DSC 220C」（以下、DSCと省略する）を用いてガラス転移温度 ( $T_g$ ) 及び融点 ( $T_m$ ) を JIS K 7121 に準拠して測定した。

[プロトン核磁気共鳴 ( $^1\text{H}$ -NMR) の測定方法]

$^1\text{H}$ -NMR装置 (日本電子株式会社製、JNM-LA300) を用い、成形用樹脂中のポリヒドロキシカルボン酸 (A) とポリエステル (B) との質量比を決定するために、クロロホルム-d ( $\text{CDCl}_3$ ) の溶液として測定した。

[貯蔵弾性率 ( $E'$ ) の測定方法]

レオメトリックス社製RSAIIを用い、周波数 $6.28\text{ rad/s}$ 、厚さ $200\text{ }\mu\text{m}$ ×幅 $5\text{ mm}$ ×長さ $35\text{ mm}$ の成形用樹脂及びポリエステル組成物の試験片をFILM TEXTUREジオメトリーで測定し、 $25^\circ\text{C}$ における値を貯蔵弾性率 ( $E'$ ) とした。

## [透明性の測定方法]

厚さ $200\text{ }\mu\text{m}$ の成形用樹脂及びポリエステル組成物のフィルムを $5\text{ cm}$ × $5\text{ cm}$ の正方形に切り抜き、濁度計 (日本電色工業株式会社製ND-1001DP) にてヘーズ測定を行った。

## [デュポン衝撃強度の試験方法]

デュポン衝撃強度測定装置を用いて、一定重さの重錘の高さを変えて落下させ、破壊の有無により、先に得られたフィルムの50%破壊エネルギーを求めた (JIS K 5400に準拠)。

## [ブリードアウトの試験方法及び評価方法]

厚さ $200\text{ }\mu\text{m}$ のポリエステル組成物フィルムを $35^\circ\text{C}$ 、湿度80%の条件に保ってタバイエスパック社製高温恒湿器PR-2F中に放置し、200日以上経過してもブリードアウトしないものを○、200日より前にブリードアウトしたものを×と表記した。

## [総合評価の方法]



上記の透明性試験、デュポン衝撃強度試験、貯蔵弾性率 ( $E'$ ) 測定、ブリーダウト試験から、実用性の判断を4段階評価 (◎: 優、○: 良、△: 可、×: 不可) した。

#### [透過電子顕微鏡による観察]

厚さ  $200\text{ }\mu\text{m}$  の試料フィルムを可視光硬化型樹脂に包埋し、四酸化ルテニウムで1~2時間染色した後、液体窒素中に1晩放置した。その後、ウルトラミクロトームで試料片の超薄切片を作製し、透過電子顕微鏡 (以下、TEMと省略する。日本電子データム社製、JEM-200CX) にて観察を行った。平均ドメイン径は、TEM観察結果に基づいて、例えば、倍率10,000倍で観察された写真にて一定個数の粒子の径を測定し、これらの平均値を算出した。また、ドメイン径の測定は粒子の長軸と短軸の平均値とした。

#### [溶融粘弾測定]

成形用樹脂の歪み- $G'$  曲線をティー・エイ・インスツルメント社製アレス粘弾性測定装置にて測定した。測定条件は次のとおりである。周波数:  $1\text{ Hz}$ 、測定温度:  $180^\circ\text{C}$ 、治具: パラレルプレート (直径  $25\text{ mm}$ )、ギャップ (パラレルプレート間の距離):  $1\text{ mm}$ 。得られた歪み- $G'$  曲線から、歪み1%の時の貯蔵弾性率  $G'$  (1%) と、歪み60%の時の貯蔵弾性率  $G'$  (60%) を読みとり、 $G'$  (1%) と  $G'$  (60%) との比 ( $G'$  (60%) /  $G'$  (1%) ) の割合を算出した。

ポリエステル (B) (B-1) ~ (B-7) の製造方法を《製造例1》~《製造例7》に示す。

#### 《製造例1》脂肪族ポリエステル (B-1) の製造

反応器にセバシン酸 (以下、SeAと省略する) を1モル当量とプロピレングリコール (以下、PGと省略する) を1.4モル当量仕込み、窒素気流下で15

0℃から1時間に10℃ずつ昇温し、生成する水を留去しながら230℃まで加熱攪拌してエステル化反応を行った。2時間後、重合触媒(D)としてチタンテトライソプロポキシドを仕込み原料量に対して100ppmの割合で加えて、200Paまで減圧して8時間反応を続けた。その結果、数平均分子量(以下、 $M_n$ と省略する)が35,000、重量平均分子量(以下、 $M_w$ と省略する)が62,000の脂肪族ポリエステル(B-1)を得た。

#### 《製造例2》脂肪族ポリエステル(B-2)の製造

反応器にSeAを1モル当量とPGを1.4モル当量仕込み、窒素気流下で150℃から1時間に10℃ずつ昇温し、生成する水を留去しながら230℃まで加熱攪拌してエステル化反応を行った。2時間後、重合触媒(D)としてチタンテトライソプロポキシドを仕込み原料量に対して100ppm加えて、200Paまで減圧して8時間反応を続けた。反応終了後、重合触媒(D)の失活剤として、2-エチルヘキサン酸ホスフェートを仕込み原料量に対して110ppm添加し、333Paまで減圧して220℃で1時間攪拌した。その結果、 $M_n$ が35,000、 $M_w$ が63,000の脂肪族ポリエステル(B-2)を得た。

#### 《製造例3》脂肪族ポリエステル(B-3)の製造

反応器にSeAを1モル当量とPGを1.4モル当量仕込み、窒素気流下で150℃から1時間に10℃ずつ昇温し、生成する水を留去しながら230℃まで加熱攪拌してエステル化反応を行った。2時間後、重合触媒(D)としてチタンテトラブトキシドを仕込み原料量に対して50ppm添加し、200Paまで減圧して3時間反応を続けた。反応後に、ピロメリット酸二無水物(以下、PMDAと省略する)2部を添加し、200℃で0.1kPaで減圧しながら3時間反応を続けた。反応終了後、重合触媒(D)の失活剤としてジエチルヘキシルホスホン酸を仕込み原料量に対して100ppmを添加し、266Paまで減圧して220℃で1時間攪拌した。その結果、 $M_n$ が33,000、 $M_w$ が75,000の脂肪族ポリエステル(B-3)を得た。

## 《製造例 4》脂肪族ポリエステル (B-4) の製造

反応器にコハク酸 (以下、S u A と省略する) とアジピン酸 (以下、A A と省略する) とをそれぞれ S u A を 76 部、A A を 24 部となるように仕込み、A A と S u A との 1 モル当量に対して 1.4 モル当量の 1,4-ブタンジオール (以下、1,4 B G と省略する) を仕込み、窒素気流下で 150℃ から 1 時間に 10℃ ずつ昇温して、生成する水を留去しながら 220℃ まで加熱攪拌してエステル化反応させた。2 時間後、重合触媒 (D) としてチタンテトラブトキシドを仕込み原料量に対して 50 p p m 添加し、133 P a まで減圧して 5 時間反応を続けた。反応後に得られたポリエステルの 20 質量% トルエン溶液に調製し、ポリエステル量に対して 0.05 部のヘキサメチレンジイソシアネート (以下、HMD I と省略する) を加え、更にオクタン酸スズを得られたポリエステル量に対して 0.01 部添加して 100℃ で 1 時間反応を続けた。反応終了後、重合触媒 (D) の失活剤として、モノプロピルホスホン酸を仕込み原料量に対して 200 p p m 添加し、650 P a まで減圧して 180℃ で 1 時間攪拌した。その結果、Mn が 51,000、Mw が 95,000 の脂肪族ポリエステル (B-4) を得た。

## 《製造例 5》脂肪族ポリエステル (B-5) の製造

反応器に S u A を 1 モル当量と P G を 1.4 モル当量仕込み、窒素気流下で 150℃ から 1 時間に 10℃ ずつ昇温し、生成する水を留去しながら 220℃ まで加熱攪拌してエステル化反応させた。2 時間後、重合触媒 (D) としてチタンテトライソプロポキシドを仕込み原料量に対して 150 p p m 添加し、133 P a まで減圧して 7 時間反応を続けた。反応終了後、重合触媒 (D) の失活剤として、2-エチルヘキサン酸ホスフェートを仕込み原料量に対して 150 p p m 添加し、133 P a まで減圧して 220℃ で 1 時間攪拌した。その結果、Mn が 18,000、Mw が 27,000 の脂肪族ポリエステル (B-5) を得た。

## 《製造例 6》脂肪族・芳香族ポリエステル (B-6) の製造

反応器にジカルボン酸としてAA及びテレフタル酸（以下、TPAと省略する）とをそれぞれAAが47部、TPAが53部となるよう仕込み、ジカルボン酸1モル当量に対して1.25モル当量の1,4BGを仕込み、窒素気流下で150℃から1時間に10℃ずつ昇温し、生成する水を留去しながら230℃まで加熱攪拌してエステル化反応させた。2時間後、重合触媒（D）としてチタンイソプロポキシドを仕込み原料量に対して100ppm添加し、133Paまで減圧して8時間反応を続けた。反応終了後、重合触媒（D）の失活剤として、2-エチルヘキサン酸ホスフェートを仕込み原料量に対して110ppm添加し、133Paまで減圧して200℃で1時間攪拌した。その結果、Mnが48,000、Mwが103,000の脂肪族・芳香族ポリエステル（B-6）を得た。

#### 《製造例7》脂肪族ポリエステル（B-7）の製造

反応器にSuAを1モル当量と、PGを0.4モル当量と、ポリエチレングリコール（Mnが780、Mwが840のもの、以下、PEG1と省略する。）を1.0モル当量とを仕込み、窒素気流下で150℃から1時間に10℃ずつ昇温し、生成する水を留去しながら220℃まで加熱攪拌してエステル化反応させた。2時間後、重合触媒（D）としてチタンテトラブトキシドを仕込み原料量に対して80ppm添加し、200Paまで減圧して5時間反応を続けた。反応終了後、重合触媒（D）の失活剤として、2-エチルヘキサン酸ホスフェートを仕込み原料量に対して150ppmを添加し、133Paまで減圧して220℃で1時間攪拌した。その結果、Mnが16,000、Mwが25,000の脂肪族ポリエーテルエステル（B-7）を得た。

製造例1～7で得られたポリエステル（B）の内容を表2にまとめた。

表 2

	製造 例 1	製造 例 2	製造 例 3	製造 例 4	製造 例 5	製造 例 6	製造 例 7
重合体	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7
$\sigma / \rho$ 値	8.54	8.54	8.54	8.40	8.10	8.54	8.30
ポリエステル(B)の原料ジオール成分	PG	PG	PG	1,4BG	PG	1,4BG	PG, PEG1
ジカルボン酸成分	SeA	SeA	SeA	SuA/AA=76/24wt%	SuA	AA/TPA=47/53wt%	SuA
高分子量化剤	—	—	PMDA	HMDI オクタン酸Sn	—	—	—
エステル化触媒 (C)	TIPT	TIPT	TIBT	TIBT	TIPT	TIPT	TIBT
エステル化触媒 (C) の失活剤	—	2-EtHP	DEHPA	MPA	2-EtHP	2-EtHP	2-EtHP
ポリエステルの物性							
融点 (°C)	-21	-21	-21	94	—	118	-31
Mw	62,000	63,000	75,000	95,000	27,000	103,000	25,000
Mn	35,000	35,000	33,000	51,000	18,000	48,000	16,000

(注 1) 本発明に記載の表中の略号は、以下を意味する。

PG : プロピレングリコール  
 1, 4 BG : 1, 4-ブタンジオール  
 SeA : セバシン酸  
 SuA : コハク酸  
 AA : アジピン酸  
 TPA : テレフタル酸  
 PEG1 : ポリエチレングリコール  
 PMDA : ピロメリット酸二無水物  
 HMDI : ヘキサメチレンジイソシアネート  
 TIPT : チタンテトライソプロポキシド  
 TIBT : チタンテトラブトキシド  
 2-EtHP : 2-エチルヘキサン酸ホスフェート  
 DEHPA : ジエチルヘキシルホスホン酸  
 MPA : モノプロピルホスホン酸

成形用樹脂（C-1）～（C-7）の製造方法を《実施例1》～《実施例7》に示す。

#### 《実施例1》成形用樹脂（C-1）の製造

反応器に製造例2で得た脂肪族ポリエステル（B-2）を50部仕込み、窒素雰囲気下、ジャケット温度200℃で加熱した。その後、ポリ乳酸〔Mnが92,000、Mwが170,000、L体：D体=98.5：1.5（モル比）のもの；以下、PLA1と省略する〕を50部添加して熔融混合させた。（B-2）とPLA1とが均一に熔融混合したことを目視で確認した後、分子量測定を行ったところ、Mnが51,000、Mwが105,000であった。更に2時間熔融混合し、分子量測定を行ったところMnが51,000、Mwが104,000の熔融混合物を得た。

その後、エステル化触媒（C）としてチタンテトラブトキシドを熔融混合物に対して200ppm添加し、減圧度80Paで4時間反応させ、 $G'$ （60%）/ $G'$ （1%）の割合が100%となった時点で反応を終了させた。反応終了後にエステル化触媒（C）の失活剤として、2-エチルヘキサン酸ホスフェートを反応物に対して500ppm添加し、Mnが58,000、Mwが125,000の成形用樹脂（C-1）を得た。得られた（C-1）は、熔融後の分子量に比して高い分子量を有しており、性状は固体であった。また、GPCスペクトル測定で単峰性を示し、平均ドメイン径は1.25 $\mu$ mであった。

#### 《実施例2》成形用樹脂（C-2）の製造

反応器に製造例2で得た脂肪族ポリエステル（B-2）を10部仕込み、窒素雰囲気下、ジャケット温度205℃で加熱した。その後、PLA1を90部添加して熔融混合させた。（B-2）とPLA1が均一に熔融混合したのを目視で確認した後、分子量測定を行ったところMnが47,000、Mwが102,000であった。更に2時間熔融混合し、分子量測定を行ったところMnが47,000、Mwが101,000の熔融混合物を得た。

その後、エステル化触媒 (C) としてチタンテトラブトキシドを熔融混合物に対して 100 ppm 添加し、減圧度 133 Pa で 3 時間反応させ、 $G' (60\%) / G' (1\%)$  の割合が 100% となった時点で反応を終了させた。反応終了後にエステル化触媒 (C) の失活剤として、2-エチルヘキサン酸ホスフェートを反応物に対して 500 ppm 添加し、 $M_n$  が 70,000、 $M_w$  が 126,000 の成形用樹脂 (C-2) を得た。得られた (C-2) は熔融後の分子量に比して高い分子量を有しており、性状は固体であった。また、GPC スペクトル測定で単峰性を示し、平均ドメイン径は  $2.00 \mu m$  であった。

### 《実施例 3》成形用樹脂 (C-3) の製造

反応器に製造例 3 で得た脂肪族ポリエステル (B-3) を 30 部仕込み、窒素雰囲気下、ジャケット温度  $190^\circ C$  で加熱した。その後、ポリ乳酸 [ $M_n$  が 42,000、 $M_w$  が 87,000、L 体 : D 体 = 100 : 0 (モル比) のもの ; 以下、PLA2 と省略する] を 60 部、ポリカプロラクトン ( $M_n$  32,000、 $M_w$  52,000 のもの ; 以下、PCL と省略する) を 10 部添加し、熔融混合させた。(B-3) と PLA2 と PCL が均一に熔融混合したのを目視で確認した後、分子量測定を行ったところ、 $M_n$  が 36,000、 $M_w$  が 83,000 であった。更に 2 時間熔融混合し、分子量測定を行ったところ、 $M_n$  が 36,000、 $M_w$  が 83,000 の熔融混合物を得た。

その後、エステル化触媒 (C) としてチタンテトラブトキシドを熔融混合物に対して 250 ppm 添加し、減圧度 133 Pa で 4.5 時間反応させ、 $G' (60\%) / G' (1\%)$  の割合が 97% となった時点で反応を終了させた。反応終了後にエステル化触媒 (C) の失活剤として、2-エチルヘキサン酸ホスフェートを反応物に対して 500 ppm 添加し、 $M_n$  が 43,000、 $M_w$  が 92,000 の成形用樹脂 (C-3) を得た。得られた (C-3) は熔融後の分子量に比して高い分子量を有しており、性状は固体であった。また、GPC スペクトル測定で単峰性を示し、平均ドメイン径は  $2.50 \mu m$  であった。

## 《実施例 4》成形用樹脂 (C-4) の製造

反応器に製造例 4 で得た脂肪族ポリエステル (B-4) を 40 部仕込み、窒素雰囲気下、ジャケット温度 205℃ で加熱した。その後、PLA1 を 60 部添加して熔融混合させた。(B-4) と PLA1 が均一に熔融混合したのを目視で確認した後、分子量測定を行ったところ Mn が 48,000、Mw が 105,000 であった。更に 2 時間熔融混合し、分子量測定を行ったところ Mn が 48,000、Mw が 104,000 の熔融混合物を得た。

その後、エステル化触媒 (C) としてチタンテトラブトキシドを熔融混合物に対して 100 ppm 添加し、減圧度 133 Pa で 3 時間反応させ、 $G' (60\%) / G' (1\%)$  の割合が 100% となった時点で反応を終了させた。反応終了後にエステル化触媒 (C) の失活剤として、2-エチルヘキサン酸ホスフェートを反応物に対して 350 ppm を添加し、Mn が 70,000、Mw が 156,000 の成形用樹脂 (C-4) を得た。得られた (C-4) は熔融後の分子量に比して高く、性状は固体であった。また、GPC スペクトル測定で単峰性を示し、平均ドメイン径は 0.85  $\mu\text{m}$  であった。

## 《実施例 5》成形用樹脂 (C-5) の製造

反応器に製造例 5 で得た脂肪族ポリエステル (B-5) を 50 部仕込み、窒素雰囲気下、ジャケット温度 190℃ で加熱した。その後、ポリ乳酸 [Mn が 150,000、Mw が 250,000、L 体 : D 体 = 100 : 0 (モル比) のもの ; 以下、PLA3 と省略する] を 50 部添加して熔融混合させた。(B-5) と PLA3 が均一に熔融混合したことを目視で確認した後、分子量測定を行ったところ、Mn が 56,000、Mw が 136,000 であった。更に 1 時間熔融混合し、分子量測定を行ったところ Mn が 51,000、Mw が 134,000 の熔融混合物を得た。

その後、エステル化触媒 (C) としてチタンテトラブトキシドを熔融混合物に対して 100 ppm 添加し、減圧度 200 Pa で 3 時間反応させ、 $G' (60\%) / G' (1\%)$  の割合が 99% となった時点で反応を終了させた。反応終了後



にエステル化触媒 (C) の失活剤として、2-エチルヘキサン酸ホスフェートを反応物に対して 500 ppm を添加し、Mn が 72,000、Mw が 155,000 の成形用樹脂 (C-5) を得た。得られた (C-5) は熔融後の分子量に比して著しく高く、性状は固体であった。また、GPC 測定で単峰性のスペクトルを示し、平均ドメイン径は 0.20  $\mu\text{m}$  であった。

#### 《実施例 6》成形用樹脂 (C-6) の製造

反応器に製造例 6 で得た脂肪族・芳香族ポリエステル (B-6) を 75 部仕込み、窒素雰囲気下、ジャケット温度 190°C で加熱した。その後、ポリ乳酸 [Mn が 85,000、Mw が 160,000、L 体 : D 体 = 95 : 5 (モル比) のもの ; 以下、PLA 4 と省略する] を 25 部添加して熔融混合させた。B-6 と PLA 4 が均一に熔融混合したのを目視で確認した後、分子量測定を行ったところ、Mn が 51,000、Mw が 109,000 であった。更に 5 時間熔融混合し、分子量測定を行ったところ Mn が 51,000、Mw が 108,000 の熔融混合物を得た。

その後、エステル化触媒 (C) としてチタンテトラブトキシドを熔融混合物に対して 150 ppm 添加し、減圧度 250 Pa で 5 時間反応させ、 $G' (60\%) / G' (1\%)$  の割合が 100% となった時点で反応を終了させた。反応終了後にエステル化触媒 (C) の失活剤として、2-エチルヘキサン酸ホスフェートを反応物に対して 400 ppm 添加し、Mn が 60,000、Mw が 135,000 の成形用樹脂 (C-6) を得た。得られた (C-6) は熔融後の分子量に比して高く、性状は固体であった。また、GPC スペクトル測定で単峰性を示し、平均ドメイン径は 1.20  $\mu\text{m}$  であった。

#### 《実施例 7》成形用樹脂 (C-7) の製造

反応器に製造例 7 で得た脂肪族ポリエーテルエステル (B-7) を 50 部仕込み、窒素雰囲気下、ジャケット温度 205°C で加熱した。その後、PLA 1 を 50 部添加して熔融混合させた。(B-7) と PLA 1 が均一に熔融混合したのを

目視で確認した後、分子量測定を行ったところ、 $M_n$ が26,000、 $M_w$ が38,000であった。更に3時間熔融混合し、分子量測定を行ったところ $M_n$ が26,000、 $M_w$ が36,000の熔融混合物を得た。

その後、エステル化触媒 (C) としてチタンテトラブトキシドを熔融混合物に対して150 ppm添加し、減圧度250 Paで4時間反応させ、 $G'$  (60%) /  $G'$  (1%) の割合が93%となった時点で反応を終了させた。反応終了後にエステル化触媒 (C) の失活剤として、2-エチルヘキサン酸ホスフェートを反応物に対して400 ppm添加し、 $M_n$ が30,000、 $M_w$ が42,000の成形用樹脂 (C-7) を得た。得られた (C-7) は熔融後の分子量に比して高く、性状は固体であった。また、GPCスペクトル測定で単峰性を示し、平均ドメイン径は0.30  $\mu m$ であった。

#### 《比較例 1》

反応器に製造例 1 で得た脂肪族ポリエステル (B-1) を50部仕込み、窒素雰囲気下、205℃で加熱した。その後、PLA 4を50部添加して熔融混合させた。(B-1) と PLA 4 が均一に熔融混合したのを目視で確認した後、分子量測定を行ったところ $M_n$ が34,000、 $M_w$ が80,000であった。更に3時間熔融混合し、分子量測定を行ったところ $M_n$ が32,000、 $M_w$ が56,000の熔融混合物を得た。

その後、エステル化触媒 (C) としてチタンテトラブトキシドを熔融混合物に対して150 ppm添加し、減圧度133 Paで5時間反応させ、 $G'$  (60%) /  $G'$  (1%) の割合が85%となった時点で反応を終了させた。反応終了後にエステル化触媒 (C) の失活剤として、2-エチルヘキサン酸ホスフェートを反応生成物に対して350 ppm添加し、 $M_n$ が36,000、 $M_w$ が63,000の反応生成物 (C-8) を得た。平均ドメイン径は15.0  $\mu m$ であった。

#### 《比較例 2》

反応器に製造例 2 で得た脂肪族ポリエステル (B-2) を50部仕込み、窒素

雰囲気下、195℃で加熱した。その後、PLA1を50部添加して熔融混合させた。(B-2)とPLA1が均一に熔融混合したのを目視で確認した後、分子量測定を行ったところMnが48,000、Mwが101,000であった。更に1時間熔融混合し、分子量測定を行ったところMnが48,000、Mwが100,000の熔融混合物を得た。

その後、エステル化触媒(C)としてチタンテトラブトキシドを120ppm添加し、大気圧下で8時間反応させ、G'(60%) / G'(1%)の割合が55%となった時点で反応を終了させた。反応終了後にエステル化触媒(C)の失活剤として、2-エチルヘキサン酸ホスフェートを反応生成物に対して200ppm添加し、Mnが26,000、Mwが46,000の反応生成物(C-9)を得た。平均ドメイン径は30.0μmであった。

### 《比較例3》

反応器に製造例2で得た脂肪族ポリエステル(B-2)を50部仕込み、窒素雰囲気下、195℃で加熱した。その後、PLA1を50部添加して熔融混合させた。(B-2)とPLA1が均一に熔融混合したのを目視で確認した後、分子量測定を行ったところ、Mnが48,000、Mwが100,000であった。更に1時間熔融混合し、分子量測定を行ったところ、Mnが48,000、Mwが100,000の熔融混合物を得た。

その後、エステル化触媒(C)としてチタンテトラブトキシドを150ppm添加し、減圧度133Paで0.5時間反応させ、G'(60%) / G'(1%)の割合が34%となった時点で反応を終了させた。反応終了後にエステル化触媒(C)の失活剤として、2-エチルヘキサン酸ホスフェートを反応生成物に対して300ppm添加し、Mnが48,000、Mwが100,000の反応生成物(C-10)を得た。得られた反応生成物は黄色味が強くべとついていた。平均ドメイン径は6.0μmであった。

上記の実施例1～7及び比較例1～3について、表3及び表4にまとめた。

実施例1～7のポリヒドロキシカルボン酸(A)とポリエステル(B)との溶

融混合物の分子量は溶融滞留時間によらずほぼ一定であるが、比較例 1 に示されたポリエステル (B) の重合触媒 (D) の失活工程を行わない場合、溶融混合物の分子量は溶融滞留時間が長くなると著しく低下した。また、得られた溶融混合物には多量のラクチドが含まれていた。

一方、比較例 2 からポリエステル (B) 中に含まれる重合触媒 (D) を失活させておいても減圧しなければ、重合触媒 (D) の作用により、ポリヒドロキシカルボン酸 (A) が解重合反応してしまい、所望の共重合体を得ることができない。更に、比較例 3 からエステル化反応時間が短時間であると溶融混合物の粘度上昇が見られず、実質上、単に溶融混合したものと同一の性状であった。

また、NMR スペクトル測定により決定した実施例 1 ~ 7 で得られた成形用樹脂中のポリヒドロキシカルボン酸 (A) とポリエステル (B) との質量比は、ポリヒドロキシカルボン酸 (A) と該ポリエステル (B) との仕込み比とほぼ同一であった。一方、同様に比較例 1、比較例 2 で得られた反応物中のポリヒドロキシカルボン酸 (A) と該ポリエステル (B) との質量比は、ポリヒドロキシカルボン酸 (A) と該ポリエステル (B) との仕込み比と大きく異なっていた。また、回転型レオメーターを用いた歪み一貯蔵弾性率 ( $G'$ ) 曲線の測定において、 $G' (60\%) / G' (1\%)$  の割合は、実施例 1 ~ 7 で得られた成形用樹脂は、ほぼ 100% であるのに対して、比較例 1 ~ 3 で得られた反応生成物は 85% 以下であった。

また、TEM 観察された島相の平均ドメイン径は、実施例 1 ~ 7 で得られた成形用樹脂は 0.08 ~ 5.0  $\mu\text{m}$  の範囲であるのに対し、比較例 1 ~ 3 で得られた反応物は 5.0  $\mu\text{m}$  より大きかった。特に比較例 3 の如き短時間のエステル化反応では島相の平均ドメイン径は 7.0  $\mu\text{m}$  であることから、本発明の実施例で示されるエステル化反応の時間と島相の平均ドメイン径を考慮すると、エステル化反応の時間とともに島相の平均ドメイン径は 0.08 ~ 5.0  $\mu\text{m}$  の範囲に最適化されるものと考えられる。

表 3

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
ポリトロキシ カルボン酸 (A)	PLA1	PLA1	PLA2 ／PCL	PLA1	PLA3	PLA4	PLA1
M <sub>w</sub>	170,000	170,000	87,000/5 2,000	170,000	250,000	160,000	170,000
M <sub>n</sub>	92,000	92,000	42,000/ 32,000	92,000	150,000	85,000	92,000
仕込量	50	90	60／10	60	50	25	50
ポリエステル (B)	B-2	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7
仕込量	50	10	30	40	50	75	50
成形用 樹脂							
成形用樹 脂名	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7
M <sub>w</sub>	125,000	126,000	92,000	156,000	155,000	135,000	42,000
M <sub>n</sub>	58,000	70,000	43,000	70,000	72,000	60,000	30,000
T <sub>g</sub> (°C)	-47、53	-46、53	-44、54	-12	50	-23、55	-48
T <sub>m</sub> (°C)	-24、164	-24、165	-21、160	57、94	1、161	115、160	-30、 161
ポリトロキシ カルボン酸 (A)／ポリエ ステル(B)の 質量比	49／51 (wt%)	90／10 (wt%)	59、9／ 32(wt%)	58／42 (wt%)	48／52 (wt%)	25／75 (wt%)	51/49 (wt%)
G' (6 0%) / G' (1 %) の割 合	100	100	98	100	99	100	93
平均ドメ イン径 (μm)	1.25	2.00	2.50	0.85	0.20	1.20	0.30

表 4

	比較例 1	比較例 2	比較例 3
ポリヒドロキシカルボン酸 (A)	PLA4	PLA1	PLA1
M <sub>w</sub>	160, 000	170, 000	170, 000
M <sub>n</sub>	85, 000	92, 000	92, 000
仕込量 (部)	50	50	50
ポリエステル (B)	B-1	B-2	B-2
仕込量 (部)	50	50	50
反応生成物			
反応生成物名	C-8	C-9	C-10
M <sub>w</sub>	63, 000	46, 000	100, 000
M <sub>n</sub>	36, 000	26, 000	48, 000
T <sub>g</sub> (°C)	-48	-51、50	-51、53
T <sub>m</sub> (°C)	-21、158	-23、160	-21、161
ポリヒドロキシカルボン酸 (A) ／ポリエステルの質量比	33／64 (wt%)	28／72 (wt%)	50／50 (wt%)
G' (60%) / G' (1%) の割合 (%)	85	55	34
平均ドメイン径 (μm)	15.0	30.0	6.0

注 1) 表 3、表 4、表 5 において、仕込量、又は配合部数の単位は、特に断りの無い限り、質量基準である。

注 2) 表 3、表 4 において、ポリヒドロキシカルボン酸 (A) / ポリエステル (B) の質量比とはポリヒドロキシカルボン酸構造単位 / ポリエステル構造単位の質量比を云う。

## 《実施例 8》

実施例 2 で得られた成形用樹脂 (C-2) を 60℃ で 3 時間減圧乾燥させた後、加熱プレス機を用いて、195℃ にて厚さ 200 μm のフィルムを作製した。このフィルムはヘーズ値が 15%、デュポン衝撃値が 0.51 J、25℃ における貯蔵弾性率 (E') が 1.80 GPa、ブリードアウト評価結果は○、総合評価は◎であった。

## 《実施例 9 ~ 14》ポリエステル組成物 (P-1) ~ (P-6) の作製

PLA1 と、実施例 1 で得られた (C-1) と、実施例 3 ~ 7 で得られた (C-3) ~ (C-7) とを 60℃ にて、3 時間減圧乾燥させた後、表 6 及び表 7 に示す配合比にて、東洋精機社製ラボプラストミルミキサーを用いて 190℃、10 分間熔融混練してポリエステル組成物 (P-1) ~ (P-6) を得た。

## 《比較例 4 ~ 6》ポリエステル組成物 (P-7) ~ (P-9) の作製

PLA1 と、比較例 1 ~ 3 で得られた (C-8) ~ (C-10) とを 60℃ にて、3 時間減圧乾燥させた後、表 6 及び表 7 に示す配合比にて、東洋精機社製ラボプラストミルミキサーを用いて 190℃、10 分間熔融混練してポリエステル組成物 (P-7) ~ (P-9) を得た。

得られたポリエステル組成物 (P-1) ~ (P-9) を 60℃ にて、3 時間減圧乾燥させた後、加熱プレス機を用いて、195℃ にて厚さ 200 μm のフィルムを作製した。

## 《比較例 7》PLA1 のフィルム作製

PLA1 を 70℃ で 3 時間減圧乾燥させた後、加熱プレス機を用いて、195℃ にて厚さ 200 μm のフィルムを作製した。

実施例 9 ~ 14、比較例 4 ~ 7 で得られたフィルムについて、ヘーズ測定、デ

デュポン衝撃強度測定、貯蔵弾性率（以下、 $E'$ と省略する）測定、ブリードアウト評価、総合評価の結果を表5及び表6に示した。

表5

	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14
ポリエステル 組成物	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6
ポリ乳酸	PLA1	PLA1	PLA1	PLA1	PLA1	PLA1
配合部数	100	100	100	100	100	100
成形用樹脂	C-1	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7
配合部数	10	10	10	30	30	25
ヘーズ値 (%)	10	18	15	2	26	5
デュポン衝 撃強度値 (J)	0.35	0.33	0.30	0.18	0.51	0.26
$E'$ (GPa/ 25°C)	2.8	2.6	2.5	1.9	2.3	2.1
ブリードアウト 評価	○	○	○	○	○	○
総合評価	◎	◎	○	◎	○	◎



表 6

	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
ポリエステル組成物	P-7	P-8	P-9	PLA1
ポリ乳酸	PLA1	PLA1	PLA1	PLA1
配合部数 (部)	100	100	100	—
反応生成物	C-8	C-9	C-10	—
配合部数 (部)	15	15	5	—
ヘーズ値 (%)	15	30	9	2
デュポン衝撃強度値 (J)	0.18	0.30	0.18	0.08
E' (GPa/25℃)	2.9	2.7	3.0	3.3
ブリードアウト評価	×	×	×	○
総合評価	×	×	×	△

実施例 9 ～ 14 に示したように、本発明の成形用樹脂を含有するポリエステル組成物は、比較例 4 ～ 7 で示したポリエステル (B) 中の重合触媒 (D) を失活処理しないもの、又は大気圧下でエステル化反応して得られた反応物、又は短時間かつ減圧下でエステル化反応させて得られた反応物に比して、優れた耐衝撃性または柔軟性、透明性、耐ブリードアウト特性を有する。

#### 《実施例 15》 分解性試験

実施例 1 ～ 14 で得られた成形用樹脂、及びポリエステル組成物の塊状又は金網に挟んだフィルムを 45℃ に保った電動コンポスト中に埋設した。30 日～60 日後に金網を取り出したところ、成形用樹脂、及びポリエステル組成物は殆ど原形をとどめていなかった。更に 60 日～120 日後には、確認できない程に分解が進んでいた。このことから、本発明で得られる成形用樹脂、及びポリエステル組成物は分解性にも優れる。

## 《実施例 16》溶媒溶解性試験

P L A 1 と、製造例 4 で得られた脂肪族ポリエステル (B-4) と、P L A 1 と (B-4) との熔融ブレンド物と、実施例 4 で得られた成形用樹脂 (C-4) のそれぞれ 15 m g をクロロホルム (以下、C H C l<sub>3</sub> と省略する) 及びテトラヒドロフラン (以下、T H F と省略する) のそれぞれ 15 m L をサンプル瓶に入れ、湯浴中 (約 60 ~ 80 °C) に入れて溶解性試験を行った。ここで、P L A 1 と (B-4) との熔融ブレンド物は、東洋精機社製ラボプラスミルミキサーを用いて 190 °C、10 分間熔融混練して作製した。

実施例 16 で行った溶媒溶解性試験の結果を表 7 に示した。ここで、可溶化したものを○、不溶化のものを×と評価した。

表 7

実施例16	P L A 1	脂肪族ポリエステル (B-4)	P L A 1 と (B-4) との溶 融ブレンド物	成形用樹脂 (C-4)
C H C l <sub>3</sub>	○	○	○	○
T H F	○	×	×	○

実施例 16 において、T H F を用いた際の成形用樹脂 (C-4) の溶媒溶解性は、(B-4) を含有しているにもかかわらず、(B-4)、及び P L A 1 と (B-4) との熔融ブレンド物とは異なる溶媒溶解特性を示した。このことから、P L A 1 と (B-4) とが共重合化されたものと考えられる。

次に、成形用樹脂のモルホロジーを観察するために《実施例 17》に成形用樹脂 (C-11)、及び《実施例 18》に成形用樹脂 (C-12) の製造方法を示した。又、比較例として《比較例 8》～《比較例 10》に触媒の存在下にラクチドとポリエステル (B-2) とを開環共重合反応させた共重合体 (L-1) ~ (L-3) の製造方法を示した。

《実施例 17》及び《実施例 18》 成形用樹脂 (C-11) 及び (C-12) の製造方法

実施例 1 に準じて、脂肪族ポリエステル (B-2) と PLA1 の仕込み比率が 30/70 (質量比) 及び 70/30 (質量比) である成形用樹脂 (C-11) 及び (C-12) を製造した。

《比較例 8》共重合体 (L-1) の製造

反応器に脂肪族ポリエステル (B-2) を 30 部仕込み、窒素雰囲気下、ジャケット温度 180℃ で加熱溶融させた。その後、L-ラクチドを 70 部添加してトルエンを 5 部用いて溶解させた。脂肪族ポリエステル (B-2) と L-ラクチドとの混合溶液が均一になったのを目視で確認した後、オクチル酸スズを溶融混合物に対して 300 ppm 添加し、180℃ にて 5 時間反応させた。反応終了後に 2-エチルヘキサン酸ホスフェートを反応物に対して 450 ppm を添加して得られた、 $M_n$  が 57,000、 $M_w$  が 107,000 の樹脂を (L-1) とした。得られた共重合体 (L-1) は、白色固体であり、GPC スペクトル測定で単峰性を示した。

《比較例 9》及び《比較例 10》共重合体 (L-2) 及び (L-3) の製造方法

比較例 8 に準じて、脂肪族ポリエステル (B-2) と L-ラクチドの仕込み比率が 50/50 (質量比) 及び 70/30 (質量比) である共重合体 (L-2) 及び (L-3) の製造を行った。

実施例 17 及び実施例 18 で得られた成形用樹脂 (C-11) 及び (C-12)、及び比較例 8～10 で得られた共重合体 (L-1)～(L-3) の内容を表 8 にまとめた。

表 8

	実施例17	実施例18	比較例8	比較例9	比較例10
ポリヒドロキシカルボン酸(A)	PLA1	PLA1	(L-ラクチド)	(L-ラクチド)	(L-ラクチド)
M <sub>w</sub>	170,000	170,000	-	-	-
M <sub>n</sub>	92,000	92,000	-	-	-
仕込量(部)	70	30	30	50	70
ポリエステル(B)	B-2	B-2	B-2	B-2	B-2
仕込量(部)	30	70	70	50	30
共重合体	C-11	C-12	L-1	L-2	L-3
M <sub>w</sub>	167,000	107,000	105,000	72,000	64,000
M <sub>n</sub>	57,000	43,000	54,000	39,000	32,000
ポリヒドロキシカルボン酸(A)／ポリエステルの質量比(wt%)	70/30	29/71	30/70	50/50	72/28
G' (60%) / G' (1%) の割合(%)	1.50	3.50	86	76	0.03
平均ドメイン径(μm)	1.50	3.50	0.06	注1	注1

注1) 表8中の比較例9、比較例10においてTEM観察されたモルロジーは、相の間隔が0.03～0.05 μmであるラメラ構造又は層状構造が観察された。

注2) 表8中のポリヒドロキシカルボン酸(A)／ポリエステルの質量比(wt%)とは、ポリヒドロキシカルボン酸構造単位/ポリエステル構造単位の質量比を云う。

《製造例 8》成形用樹脂の透過電子顕微鏡 (TEM) によるモルホロジー観察  
実施例 1 で得られた成形用樹脂 (C-1)、実施例 17 で得られた (C-11)  
)、及び実施例 18 で得られた (C-12) を用いて、厚さ  $200\text{ }\mu\text{m}$  のフィルム  
を作製して、TEM 観察を行った。

図 1 ～図 3 に製造例 8 で行った成形用樹脂 (C-1)、(C-11) 及び (C-12) の TEM 観察結果を示した。実施例 1 で得られた成形用樹脂 (C-1) フィルムの TEM 観察により、ドメイン径が  $0.30\sim 2.50\text{ }\mu\text{m}$  の範囲の (B-2) 構造単位の島相と、PLA1 構造単位が海相として分散した形態が観察された。また、一部の島相中は、さらに相分離して、PLA1 構造単位が島相、(B-2) 構造単位が海相のモルホロジーが観察された。

また、実施例 17 で得られた (C-11) フィルムの TEM 観察の結果、ドメイン径が  $0.10\sim 2.00\text{ }\mu\text{m}$  の範囲の (B-2) 構造単位が島相、PLA1 構造単位が海相のモルホロジーが観察された。また、実施例 18 で得られた (C-12) フィルムの TEM 観察の結果、ドメイン径が  $0.50\sim 2.00\text{ }\mu\text{m}$  の範囲の PLA1 構造単位の島相、ポリエステル (B-2) 構造単位が海相のモルホロジーが観察された。

《製造例 9》共重合体 (L-1) ～ (L-3) の TEM によるモルホロジー観察

製造例 8 と同様に、比較例 8 ～比較例 10 で得られた共重合体 (L-1) ～ (L-3) を用いて、厚さ  $200\text{ }\mu\text{m}$  のフィルムを作製して、TEM 観察を行った。図 4 ～図 6 に製造例 9 で行った共重合体 (L-1) ～ (L-3) フィルムのモルホロジー観察結果を示した。

比較例 8 で得られた共重合体 (L-1) フィルムの TEM 観察結果により、ドメイン径が  $0.03\sim 0.05\text{ }\mu\text{m}$  の範囲の (B-2) 構造単位が島相、PLA1 構造単位が海相のモルホロジーが観察された。

また、比較例 9 で得られた共重合体 (L-2) フィルムの TEM 観察により、 $0.03 \sim 0.05 \mu\text{m}$  の間隔で (B-2) 構造単位と PLA 1 構造単位が交互に層をなしたモルホロジーが観察された。

また、比較例 10 で得られた共重合体 (L-3) フィルムの TEM 観察により、 $0.03 \sim 0.05 \mu\text{m}$  の間隔で、(B-2) 構造単位と PLA 1 構造単位が交互に層をなしたモルホロジーが観察された。

製造例 8 で観察された成形用樹脂のモルホロジーは、ポリヒドロキシカルボン酸構造単位 (I)、又はポリエステル構造単位 (II) が、ドメイン径が  $0.1 \sim 3.0 \mu\text{m}$  の範囲の島相を有することがわかる。

一方、製造例 9 で観察された共重合体のモルホロジーは、ポリエステル (B) が、ドメイン径が  $0.02 \sim 0.05 \mu\text{m}$  の範囲の島相を形成し (L-1)、又はポリヒドロキシカルボン酸構造単位 (I) とポリエステル構造単位 (II) とが交互に層をなしている (L-2, L-3) ことがわかった。すなわち、製造例 8 の製造方法ではマイクロオーダーの平均ドメイン径を有し、製造例 9 の製造方法ではナノオーダーの平均ドメイン径を有している。

#### 《製造例 10》ポリエステル組成物の TEM 観察

実施例 9 で得られたポリエステル組成物 (P-1) を用いて、厚さ  $200 \mu\text{m}$  のフィルムを作製して TEM 観察を行った。

図 7 に製造例 10 で得られたポリエステル組成物 (P-1) の TEM 観察結果を示した。ポリエステル組成物 (P-1) フィルムの TEM 観察の結果から、ドメイン径が  $0.1 \sim 0.3 \mu\text{m}$  の範囲の成型用樹脂に由来するポリエステル構造単位 (II) が島相、ポリ乳酸 (E) が海相に分散したモルホロジーであることがわかった。

#### 《製造例 11 ~ 13》

PLA 1 と比較例 9 及び比較例 10 で得られた (L-2) 及び (L-3) を  $60^\circ\text{C}$  にて、3 時間減圧乾燥させた後、表 9 に示す配合比にて、東洋精機社製ラボ

プラストミルミキサーを用いて190℃、10分間熔融混練してポリエステル組成物（P-11）、（P-12）を得た。得られたポリエステル組成物を60℃にて、3時間減圧乾燥させた後、加熱プレス機を用いて、195℃にて厚さ200μmのフィルムを作製した。

製造例11、12、及び実施例10で得られたフィルムについて、ヘーズ測定、デュポン衝撃強度測定、貯蔵弾性率（以下、E'と省略する）測定、ブリードアウト評価、総合評価の結果を表9に示した。

表 9

	製造例11	製造例12	実施例10
ポリエステル組成物	P-11	P-12	P-1
ポリ乳酸（E）	PLA1	PLA1	PLA1
配合部数	100	100	100
共重合物	L-2	L-3	C-1
配合部数	10	10	10
ヘーズ値（%）	4	10	10
デュポン衝撃強度値（J）	0.14	0.25	0.35
E'（GPa/25℃）	3.2	2.8	2.8
ブリードアウト評価	○	△	○
総合評価	×	△	◎

表9に示したように成形用樹脂中のポリエステル（B）の組成比が同一である場合、すなわち、本発明の実施例1で得たポリエステル組成物（P-1）は、製造例11で得たポリエステル組成物（P-11）に比較して、優れた耐衝撃性を付与することができる。また、製造例12で得たポリエステル組成物（P-12）は、実施例1で得たポリエステル組成物（P-1）より衝撃強度値が低いことがわかる。また、（L-3）の性状は粘ちような固体であるために、ポリ乳酸と

の混合が難しい。取り扱いの悪さ、及び生産性の観点から、製造例 1 2 は、総合評価△とした。

#### 産業上の利用可能性

本発明によれば、原料であるポリヒドロキシカルボン酸（A）と、ジカルボン酸及びジオールを反応させて得られる両末端にヒドロキシル基を有するポリエステル（B）との熔融時において熔融滞留時間が長くても粘度低下せず、使用する原料の分子量特性を損なわずに安定な成形用樹脂の製造が可能となり、また得られる成形用樹脂は、従来にないレベルの優れた耐衝撃性、柔軟性、生物による分解性を有するものである。

さらに当該成形用樹脂をポリ乳酸に添加して使用することにより、柔軟性、耐衝撃性、生物による分解性に優れ、なおかつ実用レベルの透明性を維持したポリエステル組成物を提供することができる。従って、本発明は産業上極めて有用である。



## 請求の範囲

1. ポリヒドロキシカルボン酸構造単位 (I) とジカルボン酸とジオールから誘導されるポリエステル構造単位 (II) とを有するブロック共重合体からなる成形用樹脂であって、

ポリヒドロキシカルボン酸構造単位 (I) とポリエステル構造単位 (II) との重量組成 (I) / (II) が 95 / 5 ~ 10 / 90 の範囲であり、

ポリヒドロキシカルボン酸構造単位 (I) とポリエステル構造単位 (II) とのいずれか一方の構造単位が形成するマトリックス中に他方の構造単位がドメインを形成するミクロ相分離構造を有し、

該ドメインの平均ドメイン径が 0.08 ~ 5.0  $\mu\text{m}$  の範囲であり、

重量平均分子量 10,000 ~ 400,000 の範囲を有することを特徴とする成形用樹脂。

2. 回転型レオメーターを用いて、周波数 1 Hz、温度が前記成形用樹脂の融点 ~ 融点 + 50°C の範囲内の測定条件で、歪みを 1 ~ 60 % まで変化させた時、歪み M % ( $1 < M \leq 60$ ) の貯蔵弾性率  $G'$  (M %) が歪み 1 % の貯蔵弾性率  $G'$  (1 %) の 90 ~ 100 % の範囲である、請求項 1 に記載の成形用樹脂。

3. 重量平均分子量 10,000 ~ 400,000 を有するポリヒドロキシカルボン酸 (A) と、重量平均分子量 10,000 ~ 200,000 を有し、かつジカルボン酸とジオールとを反応させて得られる両末端にヒドロキシル基を有するポリエステル (B) との熔融混合物を、エステル化触媒 (C) の存在下、減圧条件にてエステル化反応させ、該反応物を回転型レオメーターを用いて、周波数 1 Hz、温度が該反応物の融点 ~ 融点 + 50°C の範囲内の測定条件で、歪みを 1 ~ 60 % まで変化させた時、歪み M % ( $1 < M \leq 60$ ) の貯蔵弾性率  $G'$  (M %) が歪み 1 % の貯蔵弾性率  $G'$  (1 %) の 90 ~ 100 % の範囲となる時点まで当該エステル化反応を継続させることを特徴とする、請求項 1 に記載の成形用樹脂の

製造方法。

4. 前記ポリヒドロキシカルボン酸 (A) が、前記ポリヒドロキシカルボン酸 (A) 中に含まれる重合触媒が失活されたものであり、かつ前記ポリエステル (B) が、前記ポリエステル (B) 中に含まれる重合触媒 (D) が失活されたものである、請求項 3 に記載の成形用樹脂の製造方法。

5. 前記ポリエステル (B) が、脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジオールとを反応させて得られた脂肪族ポリエステル、又は脂肪族ジカルボン酸と芳香族ジカルボン酸を併用しそれらの混合物と脂肪族ジオールとを反応させて得られたポリエステルである、請求項 3 に記載の成形用樹脂の製造方法。

6. 請求項 1 または 2 に記載の成形用樹脂とポリ乳酸 (E) とを含有することを特徴とするポリエステル組成物。

7. 前記の成形用樹脂が、ポリヒドロキシカルボン酸構造単位 (I) とポリエステル構造単位 (II) との重量組成 (I) / (II) が 20 / 80 ~ 70 / 30 の範囲である請求項 6 に記載のポリエステル組成物。

1/7

図 1



2.5 μm

2/7

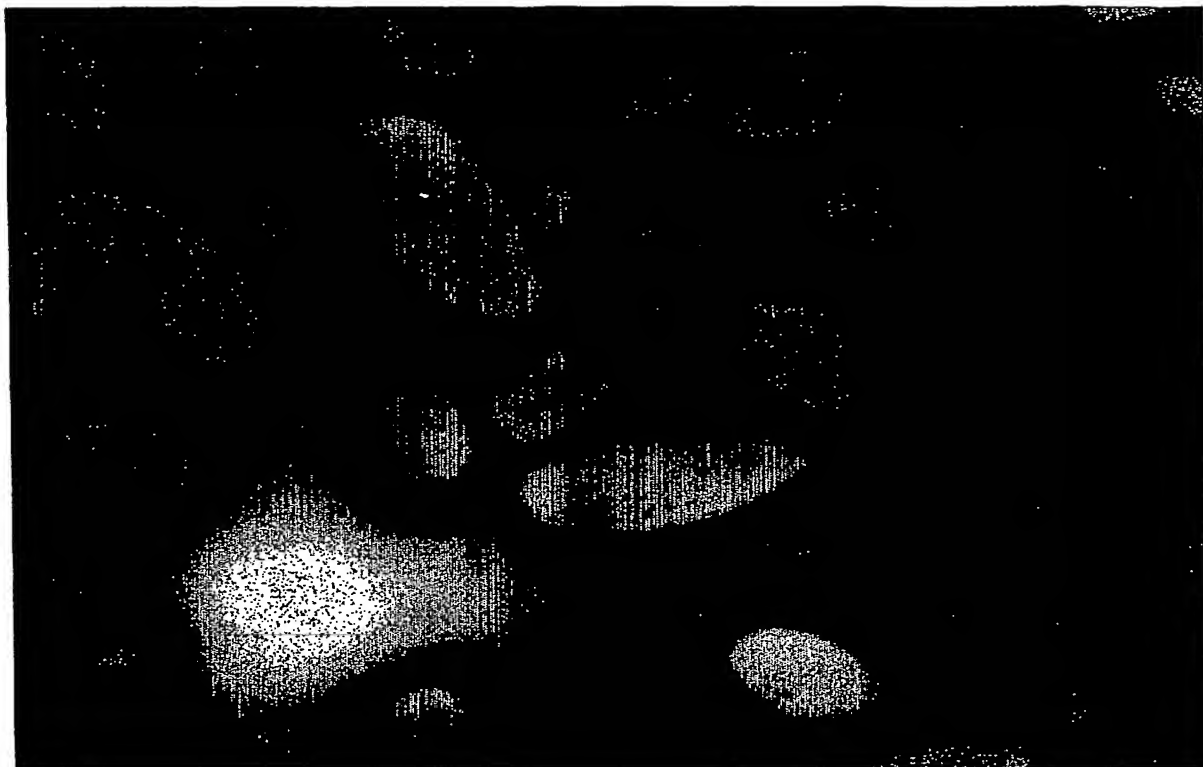
図 2



$2.5 \mu\text{m}$

3/7

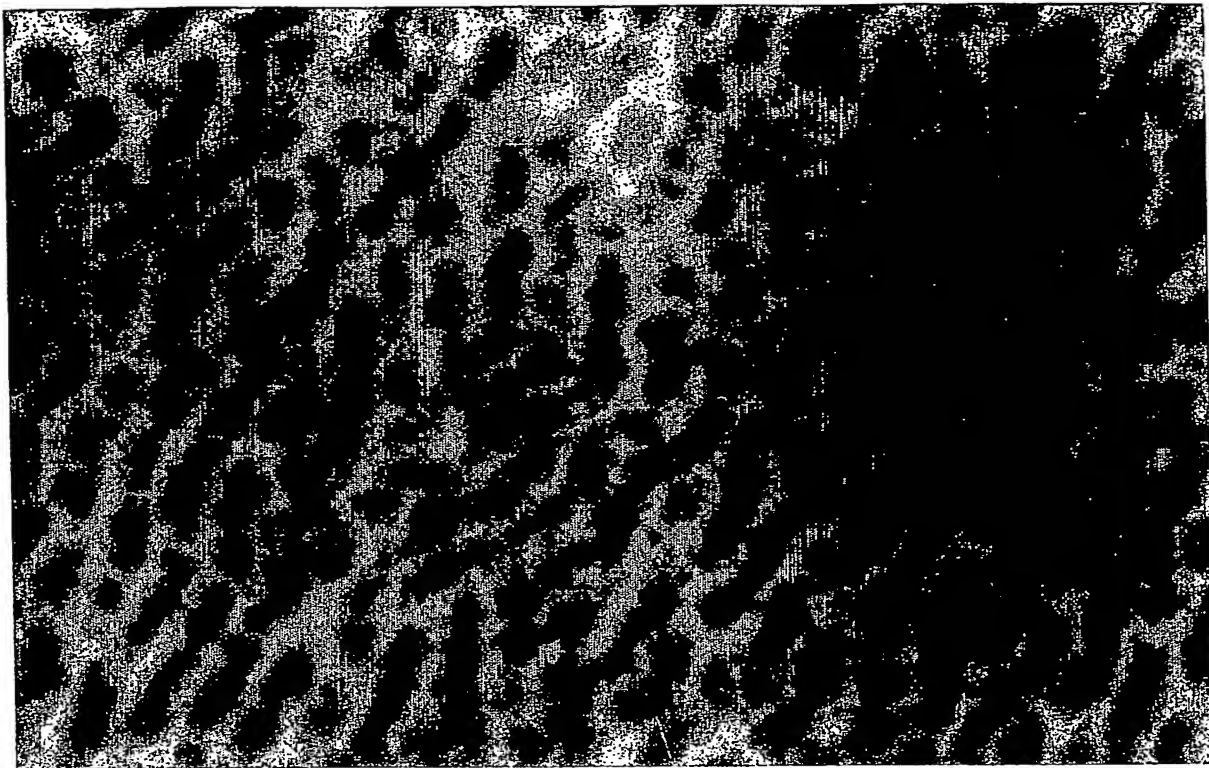
図 3



2.5  $\mu$ m

4/7

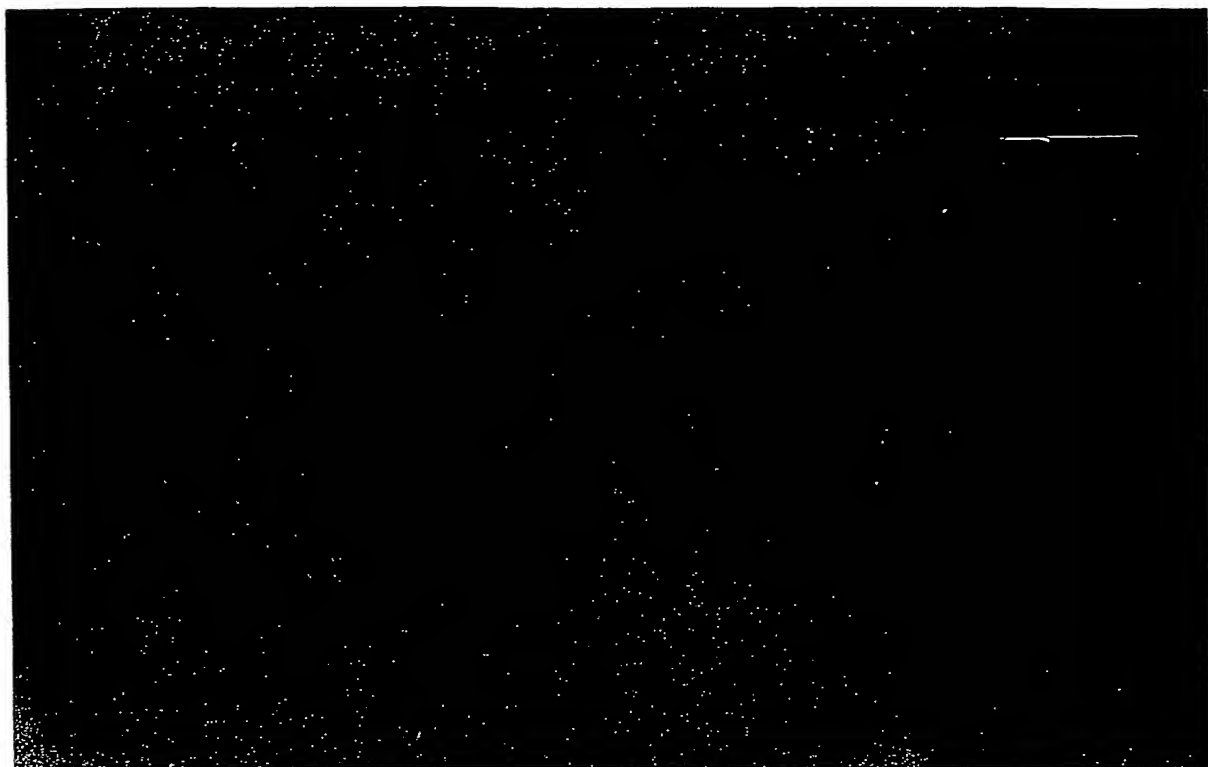
図 4



0.25  $\mu\text{m}$

5/7

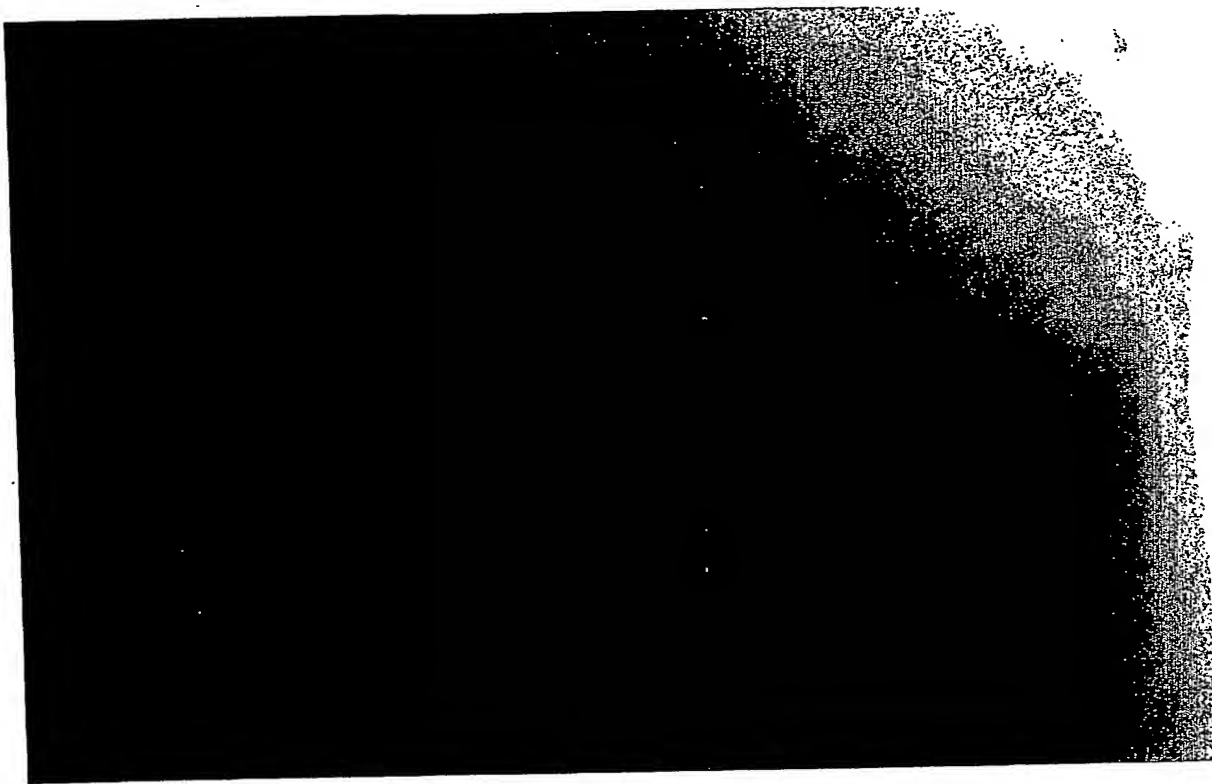
図 5



0.25  $\mu$ m

6/7

図 6

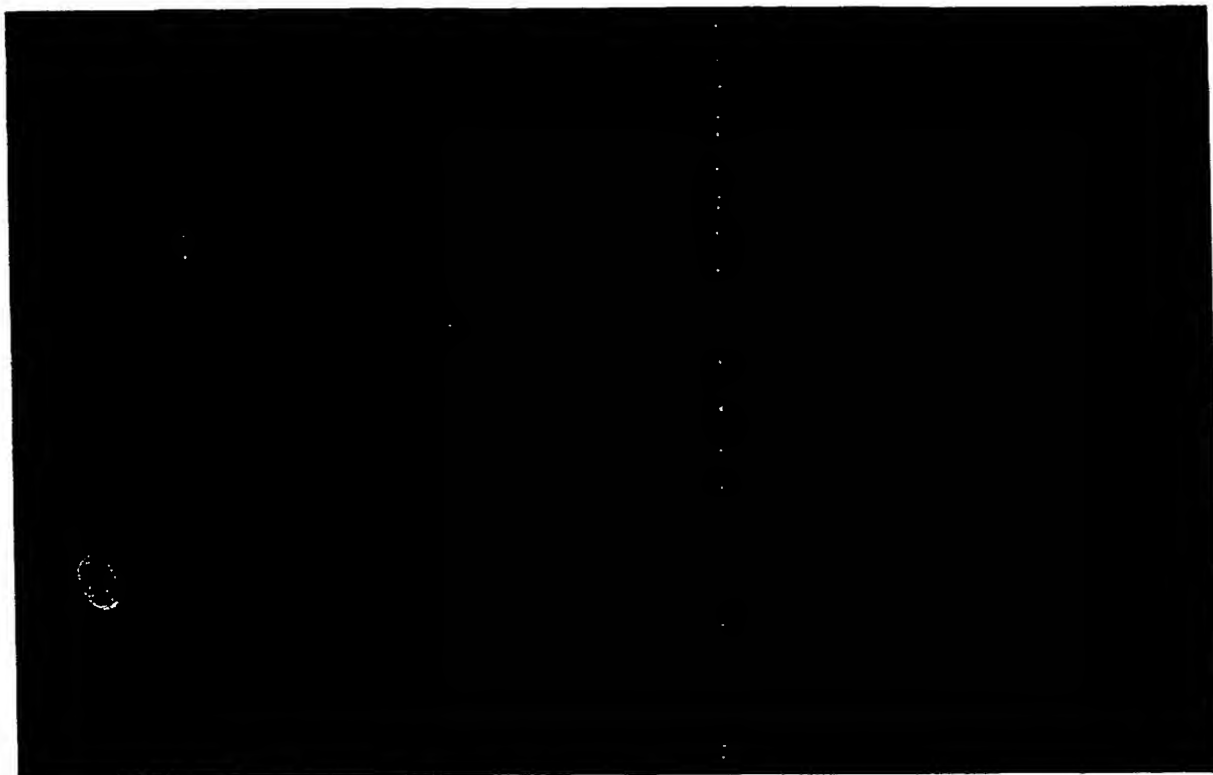


0.25  $\mu$ m



7/7

図 7



1  $\mu$ m

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/10451

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C08G63/02, C08G63/78, C08L67/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08G63/00-63/91

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-97350 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 02 April, 2002 (02.04.02), Column 1, lines 2 to 17 (Family: none)	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
02 September, 2003 (02.09.03)

Date of mailing of the international search report  
16 September, 2003 (16.09.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C08G 63/02、C08G 63/78、C08L 67/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C08G 63/00- 63/91

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2003年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-97350 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2002.04.02、第1欄第2-17行 (ファミリーなし)	1-7

☐ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02.09.03

国際調査報告の発送日

16.09.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森川 聡



4J

9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**